



國立中山大學化學系

碩士論文

Department of Chemistry

National Sun Yat-sen University

Master's Thesis

提升氧化石墨烯氮化程度之研究

**A Study on Enhancing the Degree of Nitrogenation of
Graphene Oxide**

研究生：陳冠廷

Chen Guan-Ting

指導教授：陳軍互 博士

Dr. Chun-Hu Chen

中華民國 114 年 8 月

August 2025



國立中山大學化學系

碩士論文

Department of Chemistry

National Sun Yat-sen University

Master's Thesis

提升氧化石墨烯氮化程度之研究

**A Study on Enhancing the Degree of Nitrogenation of
Graphene Oxide**

研究生：陳冠廷

Chen Guan-Ting

指導教授：陳軍互 博士

Dr. Chun-Hu Chen

中華民國 114 年 8 月

August 2025

論文審定書

國立中山大學研究生學位論文審定書

本校化學系碩士班

研究生陳冠廷（學號：M132020010）所提論文

提升氧化石墨烯氮化程度之研究

A Study on Enhancing the Degree of Nitrogenation of Graphene Oxide

於中華民國 114 年 6 月 18 日經本委員會審查並舉行口試，符合碩士學位論文標準。

學位考試委員簽章：

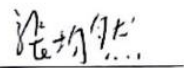
召集人 林渝亞



委員 陳軍互



委員 張均然



委員 邱政維



委員

委員

指導教授(陳軍互)



(簽名)

致謝

自大學時期加入實驗室，三年的時間說長不長，說短不短。首先，我要謝謝我的指導教授，陳軍互老師。謝謝您在我的三年實驗室生涯對我的指導與幫助，記得剛加入時，對於實驗的數據解釋與分析能力不太好，也常常對於下一步該做什麼也不知所措，謝謝老師您在我每次報告時教導我要如何用邏輯去分析數據以及要如何向大家闡述自己的想法，並且思考、提出實驗的下一步該怎麼做，讓我一步一步的成長。此外在面對與其他教授合作時，謝謝老師教導我要如何去與對方溝通，讓合作順利的進行。另外，也謝謝老師開放許多的外籍生來到實驗室，雖然外籍生只是以短期交換的身份來到實驗室交流與做實驗，但在與他們交流的過程中，不僅可以認識不同國家的文化、生活，最重要的是與他人聊天的過程中也促使我的英文溝通能力有更加的進步。謝謝老師讓我在這三年的生活中成長，變得更加成熟與茁壯。除了謝謝陳軍互老師，我也想謝謝與我們實驗室合作過的劉偉仁教授、蘇清源教授，謝謝您們在合作的過程中給予我的合作報告意見與想法，並且讓我對於像是電池這類不熟悉的領域能夠有更深入的了解，收穫良多。最後謝謝邱政維教授、林渝亞教授、張均然教授對於我的碩士論文提供許多寶貴意見，讓我的論文更加的完整。

接著我要謝謝實驗室的同學們。首先是博士後，Vir，在先前從GO轉做CO₂的時候，教導我許多有機化學相關的知識與實驗設計，也謝謝您在我做實驗遇上困難的時候一步一步的教導我要如何操作，此外，在碳材大會遇見你也跟我聊了許多有趣的事情，祝您未來都能夠順順利利的。接著是博士班的Joey、Yanita和Mariel，除了感謝對於我的實驗與報告提供建議，也很感謝在我操作儀器的時候指導我，讓我能夠安全的進行實驗。最後是剛升為博士生的彥廷，從你來到實驗室成為碩士生時就跟著你一起做實驗，感覺你真的很厲害，不管是實驗的設計、化學知識、實驗器材的組裝等等，你都能提供許多很特別且有效的方法完成實驗想達到的目標，此外也謝謝你在我們合作發paper的時候，不管是實驗數據的闡述或是文字的撰寫都詳細的指導我要如何完成，讓我瞭解到要如何寫出一篇好的paper。

接下來我要感謝的是石墨烯組的大學姐，昀佩。謝謝你在我想不到還有什麼方式能夠去提高我的氮化石墨烯氮含量時，建議我可以嘗試替換氧化石墨烯這個變因，讓我能夠順利的讓我的研究進行。也謝謝你常常關心我過的如何，

讓我能夠暫時忘記煩惱與你聊聊。我也要感謝映婷學姊，在與你從GO組到CO₂兩組來回時，我有任何問題你都溫柔為我解答，讓我做任何事都能更快上手。此外，珮瑾學姊、璟翔學長，雖然我們不同組，但是當我在做電化學遇到問題時，你們都非常有耐心的指導我要如何排解難題。

下一個是謝謝同屆的書豪、冠宏與敬謙。雖然說書豪在中途下車，未與大家一起走到最後，但依然謝謝你跟我同組的時候與我一起分擔對外的合作以及跟我一起嘗試新噴頭的操作，讓我能夠負擔沒那麼大。接著是冠宏，加油，剩下最後一哩路了，堅持下去，一定也可以順利的結束。最後是小馬，真的覺得你對許多事情都有一定的了解，像是對於旅行的規劃，每次在跟你聊天的過程中都能夠學習到許多規畫過程中需要注意到的事項與面對突發事件的處理方式，此外，我也覺得你對AI方面真的很厲害，應該可以算是最懂AI的人，不僅懂得操作每個AI軟體，更重要的是如何有效的去對AI下指令，每次在與你聊天的過程都能夠對於AI的操作有更深層的認識，也在跟你學習的過程讓我能夠更有效的去使用AI，讓我的研究更佳的順利。

志豪、品晴、芷宜、妍陵四位學弟妹，雖然與大家不同組，但還是偶爾會聊一下天，讓我在與你們聊天的過程中能夠暫時脫離實驗室的壓力，消除實驗室帶來的煩悶。大家也都非常努力且辛苦的完成各自的研究，但在忙碌的每一天記得也要找空檔休息一下。我也要感謝泓翰學弟，在我做研究時提供我的研究許多建議與想法，也希望你在日本期間能夠順利，除了跟厲害的人學習外，也多出去走走，探索世界。

然後是新加入的碩零學弟妹，泓胤、書毓、易玟、凱欣。雖然與大家認識的時間不長，但在一起去南投參加戶外研討會時與大家一起打牌、唱歌、熬夜後，發現大家都非常的有活力。希望未來的碩士生活大家都能順利的完成研究，加油！

接續要感謝的是實驗室的專題生們，劭羽學弟，雖然你加入實驗室的時間沒有很長，但在我製作氟化石墨烯的過程中給予我許多的幫助，雖然說目前氟化的部分還有點卡關，但你還是持續地找尋、提供方法來解決難題，希望你在推甄過程能夠推到理想中的學校。接著是祖恩、胤筑、嘉欣、亦宸、語蕎，謝謝大家加入實驗室，為實驗室注入新氣象，讓實驗室不再如此沉悶。

最後我要感謝我的家人，讓我在讀研究所的過程不用擔心吃穿的問題，也在我實驗壓力大的時候關心我，為我注入一劑強心劑，支撐我完成碩士的生涯，謝謝家人在我心情低落的時候成為我的避風港，讓我能夠在家人的陪伴下度過低潮。

冠廷 陳

2025 年 8 月 於中山大學 化學系

摘要

氟化與氮化為石墨烯官能基化修飾中兩種具代表性的方式，氟化反應憑藉氟原子本身的反應活性高，能在相對溫和條件下大量生成 C-F 鍵，氟含量經常超過 40 at%，並賦予材料優異的化學惰性與超疏水性。相對地，氮化石墨烯受限於反應位點(含氧官能基量)不足、晶格穩定性及較低的熱力學驅動力，其氮含量長期停留在 5-10 at% 的區間，已成為影響氮化石墨烯性能與應用的關鍵瓶頸。

從材料結構設計的角度出發，傳統二維石墨烯因層間凡德瓦力影響，容易堆疊或團聚，導致比表面積降低，影響其官能基反應效率與分散性。為解決此問題，本研究導入三維皺褶結構，有效避免片層堆疊、提升材料比表面積，同時提供更多可供氮源反應的表面活性位點。此三維結構亦有助於維持石墨烯的物理穩定性與反應均勻性。

本研究以三維皺褶氧化石墨烯為基材，系統性探討其氧化程度對最終氮含量與氮化程度之影響。我們利用預酸處理改良哈默法合成高氧化程度氧化石墨烯(3xGO)，進而製備出三維結構之 3xSCGO，並以氣相水熱法進行氮化。實驗結果顯示，3xNsCrGO 具顯著提升之氮含量，元素分析得平均氮含量為 16.45 wt%、N/C 比為 0.24 at%；XPS 更顯示其氮含量可高達 18.3 at%，大幅高於一般文獻報導值(5-10 at%)。SEM 與 TEM 結果亦證實其三維結構與氮元素分佈均勻性得以保留與強化。

綜合本研究之實驗與分析，可確認「高氧化程度的氧化石墨烯 + 三維皺褶形貌」的協同策略能有效突破氮化石墨烯長期僅有 5-10 at% 的含氮上限。藉由調控羥基與環氧基的數量與分佈，並以三維皺褶結構避免片層堆疊，即可同時兼顧高反應活性、結構穩定與溶劑分散性，具備未來在能原材料、觸媒或儲能等應用領域的高度潛力。

關鍵字: 氮化、氧化石墨烯、氧化程度、含氧官能基、球狀石墨烯

Abstract

Fluorination and nitrogenation represent two prominent strategies for the functional modification of graphene. Fluorination exploits the intrinsically high reactivity of fluorine atoms, enabling the formation of abundant C–F bonds under relatively mild conditions. As a result, the fluorine content often exceeds 40 atomic percent (at%), imparting the material with exceptional chemical inertness and superhydrophobicity. In contrast, nitrogen doping of graphene has been constrained by a limited number of reactive sites (i.e., oxygen-containing functional groups), the inherent stability of the graphene lattice, and lower thermodynamic driving forces. Consequently, nitrogen content typically remains in the range of 5–10 at%, which has become a critical bottleneck limiting the performance and application potential of nitrogen-doped graphene.

From a structural design perspective, conventional two-dimensional graphene tends to restack or aggregate due to interlayer van der Waals interactions. This restacking leads to a reduction in specific surface area, thereby diminishing the efficiency of functionalization and dispersion. To address this issue, this study introduces a three-dimensional (3D) crumpled structure, which effectively prevents sheet restacking, increases the material's specific surface area, and offers a greater number of reactive surface sites for nitrogen incorporation. Additionally, the 3D architecture contributes to enhanced structural stability and improved reaction uniformity.

In this research, 3D crumpled graphene oxide (GO) was employed as a substrate to systematically investigate the influence of oxidation degree on the final nitrogen content and doping efficiency. Highly oxidized GO (referred to as 3xGO) was synthesized via a pre-acidified modified Hummers' method, followed by fabrication into a 3D crumpled structure (3xsCGO). Nitrogen doping was then carried out using a vapor-phase hydrothermal method. Experimental results revealed a significant enhancement in nitrogen incorporation: elemental analysis indicated an average nitrogen content of 16.45 wt% and an N/C atomic ratio of 0.24, while X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements showed nitrogen content as high as 18.3 at%—substantially exceeding typical values reported in the literature (5–10 at%). Scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM) further confirmed that the 3D architecture and uniform nitrogen distribution were well preserved and

even enhanced.

In summary, based on the comprehensive experimental results and analyses, this study confirms that the synergistic strategy of combining highly oxidized graphene oxide with a three-dimensional crumpled morphology can effectively overcome the long-standing nitrogen content limitation (5-10 at%) in nitrogenation graphene. By controlling the amount and distribution of hydroxyl and epoxide functional groups, and utilizing the 3D crumpled structure to prevent sheet restacking, this approach simultaneously achieves high chemical reactivity, structural stability, and good dispersibility. These advantages highlight the material's strong potential for future applications in energy materials, catalysis, and energy storage systems.

Keywords: nitrogenation, graphene oxide, oxidation level, oxygen-containing functional groups, crumpled graphene spheres

目錄

論文審定書.....	i
致謝.....	ii
摘要.....	v
Abstract.....	vi
圖目錄.....	xii
表目錄.....	xv
第一章、緒論.....	1
1.1 研究動機.....	1
1.2 研究背景.....	3
1.2.1 石墨烯介紹.....	3
1.2.2 石墨烯的官能基化與應用.....	4
1.2.3 氟化石墨烯與氮化石墨烯的元素占比差異.....	5
1.2.4 氧化石墨烯之含氧官能基對於反應的影響.....	6
1.2.5 氮化石墨烯的最高氮含量值估算.....	10
1.2.6 石墨烯的堆疊問題.....	12
1.3 文獻回顧.....	13
1.3.1 高溫法合成三維皺褶石墨烯球.....	13
1.3.2 低溫法合成三維皺褶石墨烯球.....	14
1.3.3 以滾筒法合成三維皺褶石墨烯.....	16
1.3.4 氮化石墨烯的合成.....	17
1.3.4.1 化學氣相沉積法 (CVD Method).....	17
1.3.4.2 高溫退火法 (Thermal Annealing method).....	18
1.3.4.3 電漿輔助法 (Plasma-Assisted Method).....	18
1.3.4.4 球磨法 (Ball Milling Method).....	19
1.3.4.5 水熱法/溶劑熱法 (Hydrothermal/ Solvothermal	

Method).....	20
第二章、實驗樣品合成與鑑定方法.....	22
2.1 實驗藥品.....	22
2.2 實驗合成.....	23
2.2.1 PAOM法合成氧化石墨烯 (Graphene Oxide, GO).....	23
2.2.2 低溫下以一鍋法合成三維皺褶氧化石墨烯 (Crumpled Graphene oxide, CGO).....	23
2.2.3 低溫下以滾筒法合成三維皺褶氧化石墨烯 (Small Crumpled Graphene oxide, sCGO).....	24
2.2.4 低溫下以新噴頭合成三維皺褶氧化石墨烯 (High Loading Crumpled Graphene oxide, HLCGO).....	25
2.2.5 三維皺褶還原氧化石墨烯 (Small Crumpled Reduced Graphene oxide, sCrGO).....	26
2.2.6 氮化三維皺褶還原氧化石墨烯 (Nitrogenation Small Crumpled Reduced Graphene oxide, NsCrGO).....	27
2.2.7 氟化皺褶還原氧化石墨烯 (Fluorinated Small Crumpled Reduced Graphene oxide, FsCrGO).....	28
2.2.8 氮化三維皺褶還原氧化石墨烯合成前的氧化石墨烯與尿素脫氣處理.....	29
2.3 實驗鑑定方式.....	30
2.3.1 X光繞射分析儀 (X-ray diffraction, XRD).....	30
2.3.2 掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron microscope, SEM).....	30
2.3.3 拉曼光譜儀 (Raman spectrometer).....	30
2.3.4 全反射傅立葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier-transform infrared spectroscopy attenuated total reflection, FT-IR).....	30

2.3.5 穿透式電子顯微鏡 (Transmission electron microscope, TEM).....	30
2.3.6 X光光電子能譜儀 (X-ray photoelectron spectrometer, XPS).....	31
2.3.7 元素分析儀 (Elemental analyzer, EA).....	31
2.3.8 熱重分析儀 (Thermogravimetric analysis, TGA).....	31
第三章、研究結果.....	32
3.1 氮化皺褶還原氧化石墨烯鑑定.....	32
3.1.1 X光繞射分析儀 (X-ray diffraction, XRD).....	32
3.1.2 掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron microscope, SEM).....	33
3.1.3 拉曼光譜儀 (Raman spectrometer).....	34
3.1.4 全反射傅立葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier-transform infrared spectroscopy attenuated total reflection, FT-IR).....	35
3.1.5 穿透式電子顯微鏡 (Transmission electron microscope, TEM).....	36
3.1.6 X光光電子能譜儀 (X-ray photoelectron spectrometer, XPS)	37
3.1.7 熱重分析儀 (Thermogravimetric Analysis, TGA)	38
3.2 探討不同反應合成參數對氮含量的影響.....	40
3.2.1 不同反應溫度對NsCrGO含氮量的影響.....	40
3.2.2 不同反應時間對NsCrGO含氮量的影響.....	41
3.2.3 不同氨水使用量對NsCrGO含氮量的影響.....	42
3.2.4 具不同氧化程度的氧化皺褶石墨烯對NsCrGO含氮量的影響.....	43

3.2.5 強親核試劑對NsCrGO含氮量的影響.....	45
3.3 探討氮含量是否會因為水的競爭而下降.....	47
3.4 氧化皺褶石墨烯結構對於氮化反應的影響.....	48
3.5 不同濃度的三維皺褶氧化石墨烯起始物對氮含量的影響	50
3.5.1 新噴頭合成的HLCGO鑑定.....	50
3.5.2 以不同濃度之HLCGO前驅物合成NsCrGO.....	52
第四章、研究結果討論.....	53
4.1 探討預鹵化對後續氮化合成的影響.....	53
4.2 探討是否可以先進行氮化再進行皺褶球狀的合成.....	64
4.3 探討氮化反應進行的難易度.....	65
4.4 探討反應中添加不同的氨水量對碰撞機率的影響.....	68
4.5 探討氮化石墨烯的結構組成及不同還原溫度下的氮含量 變化.....	69
4.6 探討使用高溫合成氮化石墨烯.....	72
第五章、結論.....	73
第六章、參考文獻.....	74

圖目錄

圖1-1. 氧化石墨烯進行氮化反應之反應機制圖。.....	7
圖1-2. 哈默法與PAOM法合成氧化石墨烯步驟圖。.....	8
圖1-3. 估算氮化石墨烯的理論最大氮含量。.....	11
圖1-4. 高溫法合成三維皺褶石墨烯球示意圖。.....	13
圖1-5. 低溫法合成三維皺褶石墨烯球機制示意圖。.....	14
圖1-6. 後期導入之棚板式冷凍乾燥機圖。.....	15
圖1-7. 一鍋法及滾筒法示意圖。.....	16
圖1-8. (a)一鍋法及(b)滾筒法合成的三維皺褶石墨烯球之SEM 圖。.....	16
圖1-9. 1,3,5-三嗪分子與氮摻雜石墨烯的示意結構及合成示意 圖。.....	17
圖1-10. 三聚氰胺氮摻雜到GO層的製程示意圖。(1) 當溫度低於 300°C時，三聚氰胺吸附在GO表面。(2) 三聚氰胺在溫度< 600°C時 縮合形成氮化碳。(3) 當溫度> 600°C時，氮化碳分解並摻雜成石 墨烯層。.....	18
圖1-11. 電漿輔助法合成氮化石墨烯製程示意圖。.....	19
圖1-12. 球磨法合成氮化碳奈米粒子示意圖。.....	19
圖1-13. 自組裝水熱法合成氮摻雜皺褶石墨烯(NCG)步驟圖。.....	21
圖1-14. 在本研究中，水熱法合成氮化石墨烯裝置圖。.....	21
圖2-1. 一鍋法合成三維皺褶石墨烯球(CGO)步驟圖。.....	24
圖2-2. 滾筒法合成三維皺褶石墨烯球(sCGO)步驟圖。.....	25
圖2-3. 以新噴頭合成三維皺褶石墨烯球(HLCGO)步驟圖。.....	26
圖2-4. 氮化三維皺褶石墨烯球合成步驟圖。.....	27
圖2-5. 氟化三維皺褶石墨烯球合成步驟圖。.....	28

圖3-1. GO、rGO、sCrGO、NrGO和NsCrGO樣品的XRD圖譜。..	33
圖3-2. (a) sCrGO 之 SEM 圖，及(b)放大3萬倍圖，(c) NsCrGO 之 SEM 圖，及(d)其放大3萬倍圖。.....	34
圖3-3. sCrGO 與 NsCrGO 之拉曼圖譜。.....	35
圖3-4. sCrGO 與 NsCrGO 之 IR 光譜圖。.....	36
圖3-5. NsCrGO 的結構與元素特徵 (a) 穿透式電子顯微鏡 (TEM) 圖顯示NsCrGO 皺褶與褶疊的形貌，(b) 從圖 (a) 中脊狀區域選取的相應 SAED 圖，顯示出皺褶石墨烯典型的衍射環，屬於 (002)、(100)及 (110)晶面，(c) 單顆NsCrGO 的 HAADF-STEM 圖，(d-f) 碳、氧和氮元素的元素分析結果，分別顯示這三種元素在皺褶石墨烯結構上的均勻佈。.....	37
圖3-6. (a) sCrGO與NsCrGO之XPS全譜圖，(b) NsCrGO之高解析N 1s 光譜.....	38
圖3-7. 皺褶石墨烯及氮化皺褶石墨烯之熱重分析圖，實驗環境為氮氣環境。.....	39
圖3-8. 使用不同強親核試劑(乙二胺及甲胺)作為氮源合成 NsCrGO，反應結束收集到之溶液。編號 a 為反應前的乙二胺溶液，呈現透明無色。編號 b 為乙二胺溶液反應後收集得到的剩餘溶液，呈現橘色；編號 c 為反應前的甲胺溶液，呈現透明無色。編號 d 為甲胺溶液反應後收集得到的剩餘溶液，呈現棕色。.....	46
圖3-9. 滾筒法合成皺褶氧化石墨烯 (a) SEM 圖，及(b)放大3萬倍圖，新噴頭合成皺褶氧化石墨烯 (c) SEM 圖，及(b)放大3萬倍圖。.....	51
圖4-1. 芳香族親核取代反應示意圖。.....	53
圖4-2. 芳香族親核取代反應過程示意圖。.....	54

圖4-3. (a-d) 水滴在FrCGO塗層上進行兩次重複的浸沾過程。當針筒 從表面移開時，水滴無法附著其上。.....	55
圖4-4. 利用孟澤提供的實驗步驟進行合成氟化三維皺褶石墨烯. 55	
圖4-5. 使用CVD方式合成氟化皺褶石墨烯步驟示意圖.....	61
圖4-6. 利用動力學方式計算不同量的氨水在反應時的碰撞機率. 69	
圖4-7. 將氮化石墨烯以300, 600, 900 °C進行還原後，使用IR對氮化石 墨烯進行鑑定。.....	72

表目錄

表1-1. 氮化石墨烯相關文獻.....	6
表1-2. 合成的GO材料之元素分析測試。.....	9
表1-3. 不同氧化程度之氧化石墨烯的活性。.....	9
表1-4 GO材料TPD-MS中析出的CO ₂ 和CO的積分面積。.....	9
表3-1. 不同反應溫度下合成 NsCrGO，經元素分析所得各元素之占比。.....	41
表3-2. 不同反應時間下合成 NsCrGO，經元素分析所得各元素之占比。.....	42
表3-3. 使用不同氨水量下合成 NsCrGO，經元素分析所得各元素之占比。.....	42
表3-4. 使用不同氧化程度之皺褶氧化石墨烯合成 NsCrGO，經元素分析所得各元素之占比。.....	43
表3-5. 使用不同氧化程度之皺褶氧化石墨烯合成 NsCrGO，經 XPS 所得各元素之占比。.....	44
表3-6. 使用強親核試劑(乙二胺及甲胺)作為氮源合成 NsCrGO，經元素分析所得各元素之占比。.....	45
表3-7. 使用預除氯合成 NsCrGO，探討水的存在是否會導致在反應時水與氮相互競爭與氧化石墨烯反應，合成完經 EA 所得各元素之占比。.....	47
表3-8. 使用尿素溶液與尿素粉末的氮源合成 NsCrGO，探討水的存在是否會導致在反應時水與氮相互競爭與氧化石墨烯反應，合成完經 EA 所得各元素之占比。.....	47
表3-9. 使用不同結構的市售氧化石墨烯合成 NsCrGO，探討氧化石墨烯的結構對於氮化的影響，合成完經EA所得各元素之	

占比。.....	48
表3-10. 使用不同結構的三倍氧化石墨烯合成 NsCrGO，探討氧化石墨烯的結構對於氮化的影響，合成完經 EA 所得各元素之占比。.....	49
表3-11. 使用滾筒法及新噴頭合成皺褶氧化石墨烯的振實密度。.....	51
表3-12. 使用不同方法合成的 sCGO 合成 NsCrGO，探討不同 sCGO 的合成法對於氮化的影響，合成完經 EA 所得各元素之占比。.....	51
表3-13. 使用不同濃度的 sCGO 合成 NsCrGO，探討 sCGO 的濃度對於氮化的影響，合成完經 EA 所得各元素之占比。.....	52
表4-1. 以不同反應時間合成之氟化皺褶石墨烯的水接觸角測試數據。.....	56
表4-2. 以不同F113用量合成之氟化皺褶石墨烯的水接觸角測試數據。.....	57
表4-3. 以不同氧化程度的三維皺褶石墨烯合成之氟化皺褶石墨烯的水接觸角測試數據。.....	58
表4-4. 在氮氣環境下組裝水熱反應裝置合成之氟化皺褶石墨烯的水接觸角測試數據。.....	59
表4-5. 以反應溫度合成之氟化皺褶石墨烯的水接觸角測試數據。.....	60
表4-6. 以CVD方式合成氟化皺褶石墨烯，未利用氮氣作為F113的載流氣體將蒸氣導入管式爐。.....	62
表4-7. 以CVD方式合成氟化皺褶石墨烯，利用氮氣作為F113的載流氣體將蒸氣導入管式爐。.....	63

表4-8. 將氮化石墨烯以300°C進行還原後，使用XPS進行氮含量的測定，藉此判斷氮化石墨烯的組成結構。.....	69
表4-9. 將氮化石墨烯以300, 600, 900 °C進行還原後，使用XPS進行氮含量的測定。.....	71
表4-10. 將氮化石墨烯以300, 600, 900 °C進行還原後，使用元素分析進行氮含量的測定。.....	71

第一章、緒論

1.1 研究動機

在石墨烯的官能基化修飾中，氟化與氮化是兩種常見且具代表性的方式¹⁻¹⁰。氟化石墨烯因氟原子本身的反應活性高，可在溫和條件下大量引入 C-F 鍵，其氟含量多數可超過 40 at%¹⁻⁵。相較之下，氮化石墨烯的氮含量普遍偏低，大多僅落在 5-10 at% 之間⁶⁻¹⁰。這樣的差異可能來自於氮摻雜反應本身的限制，例如石墨烯晶格結構的穩定性，以及相對較低的熱力學驅動力，皆可能導致氮含量難以有效提升¹¹⁻¹³。

要突破氮含量難以有效提升的限制，可從化學反應的角度切入。首先，氮化的關鍵在於氮源與氧化石墨烯表面含氧官能基之間的反應。根據文獻中對氮化機制的探討指出，當氮作為親核試劑進行反應時，環氧基可經由開環作用形成 C-N 鍵，而羥基則可透過親核取代形成胺基。換言之，若要顯著提升氮化程度，就必須提供充分的反應位點(含氧官能基)進行氮化反應¹⁴⁻¹⁸。

在我們實驗室先前的研究中，開發出一種以「預酸處理改良哈默法(PAOM)」製備高氧化程度氧化石墨烯(3xGO)的方法，可大幅提升表面含氧官能基數量¹⁹。相較於傳統哈默法合成的 GO，3xGO 的 O/C 比可提升至 1.494，代表石墨烯基底平面上含氧官能基的密度顯著增加。我們另一項研究更進一步在有機合成反應中系統性比較不同氧化程度對反應效率的影響，結果顯示 3xGO 不僅擁有最高的氧化程度，其優異的反應活性亦與其基底平面上密集分佈的羥基與環氧基密切相關²⁰。

然而，除了提升氮含量之外，石墨烯的結構問題亦是一項待解決的挑戰。儘管二維石墨烯擁有優異的導電性、機械強度與高比表面積²¹⁻²³，但其層狀結構容易因凡德瓦力而堆疊或團聚，導致比表面積降低並影響其在溶劑中的分散性²⁴⁻²⁶。為了解決這個問題²⁴⁻²⁶，將二維石墨烯轉化為具有三維皺褶結構的石墨烯球被證實是一種有效策略²⁵。這樣的三維結構能有效抑制層與層之間的直接接觸，進一步改善其分散性與比表面積²⁷。

綜合上述研究背景與發現，本研究擬將高氧化程度的氧化石墨烯製成三維皺褶結構(3xsCGO)，再利用氣相水熱法引入氮源，期望在維持三維形貌的同時，充分利用羥基與環氧基提升氮化程度，突破傳統氮含量上限。此構想不僅

有望突破現有氮化石墨烯氮含量普遍偏低的限制⁶⁻¹⁰，且兼顧石墨烯的物理特性與溶劑分散性的優勢，為後續氮化石墨烯在應用方面創造更佳的性能。

1.2 研究背景

1.2.1 石墨烯介紹

石墨烯 (Graphene) 是構成石墨的基本要素，是種碳原子以 sp^2 混成軌域所組成的六邊形平面二維結構。石墨烯擁有可彎曲、高透光度($>97\%$)²⁸、高導熱性($5.3 \times 10^3 \text{ W/mK}$)²⁹、高比表面積($SSA = 2630 \text{ m}^2/\text{g}$)²³、高機械強度($E = 1.0 \text{ TPa}$)²²、高載子遷移率($2.0 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)³⁰等優點。由於石墨烯的多項優點，使其在多個領域展現出廣泛的應用潛力。在電子領域中，石墨烯因其高載子遷移率與光學透明性^{28,30}，被應用於高速電晶體、柔性顯示器以及透明導電薄膜³¹⁻³³。在能源領域，石墨烯基材料被用於鋰離子電池與超級電容器中，有效提升儲能能力、功率密度與循環穩定性³⁴⁻³⁵。此外，石墨烯具備高熱導率與氣體不可滲透性，適合應用於散熱材料與保護性塗層³⁶⁻³⁷。在環境科技方面，石墨烯膜因具備分子篩選能力，在水處理與氣體分離中展現潛力³⁸。石墨烯的多功能性持續推動其衍生材料之研究，特別是在摻雜與改質方面，進一步拓展其於次世代材料與裝置中的應用前景¹⁻¹⁰。

石墨烯氧化物 (Graphene Oxide, GO) 是一種經過化學改質的石墨烯材料，含有大量含氧官能基，如羥基、環氧基、羰基與羧基³⁹。這些官能基賦予 GO 親水性，能在水與其他極性溶劑中良好分散，同時也提供活性位點，便於後續的化學修飾或摻雜。由於其合成簡便、易於加工且其表面亦可被修飾，GO 被廣泛應用為還原石墨烯 (rGO) 及各類功能化石墨烯材料的前驅物。GO 的應用涵蓋多個領域，包括能源儲存、催化、環境修復與生物醫學。例如，其高比表面積與化學反應活性使其適合用於製備超級電容與電池的電極材料⁴⁰⁻⁴¹；而其表面官能基可吸附重金屬與有機污染物，應用於水處理領域⁴²。此外，GO 基材料具備良好生物相容性與可修飾性，亦在藥物傳輸、生物影像與組織工程中展現潛力⁴³。GO 豐富的表面化學特性提供高度的結構與功能可調性，是發展具備特殊性能之先進奈米材料的重要基礎。

1.2.2 石墨烯的官能基化與應用

官能基化石墨烯 (Functionalized Graphene) 是指透過引入異質原子 (如氟、氮、硫等) 或官能基團，改變石墨烯的電子結構和表面化學性質，從而賦予其新的功能性或是增進石墨烯本身性質¹⁻¹⁰。這種策略不僅提升了石墨烯在能源儲存、催化、生物醫學等領域的應用性能，也為開發高效、環保的新材料提供了可能。例如，氮化石墨烯 (Nitrogenated graphene) 因其引入的氮原子能夠提供額外的電子，改善導電性和催化活性，廣泛應用於超級電容器和燃料電池等能源裝置中^{6, 9-10}。此外，氟化石墨烯 (Fluorinated Graphene) 具有優異的化學穩定性和疏水性，適用於防腐蝕塗層和絕緣材料³⁷。最後，硫摻雜石墨烯 (S-doped graphene) 則因其獨特的電子結構，能夠成為高效電催化劑的候選材料。研究顯示，硫摻雜石墨烯在氮氣還原反應中展現出優異的催化活性和法拉第效率，為氨的綠色合成提供了新途徑⁴⁴。這些研究成果表明，透過功能化策略，石墨烯的性能可被顯著提升，拓展其在能源、環境和生物醫學等領域的應用潛力。因此，深入研究功能化石墨烯的合成方法和應用機制，對於開發新型高性能材料具有重要意義。

1.2.3 氟化石墨烯與氮化石墨烯的元素占比差異

石墨烯的官能基化是調控其物理與化學性質的重要手段，其中氟化與氮化為兩種常見且具代表性的修飾方式。氟化石墨烯通常具有較高的氟含量，F/C 比可達 0.84 或更高，對應的氟含量可超過 40 at%¹⁻⁵。相較之下，氮摻雜石墨烯的氮含量通常僅有 5-10 at% (表1-1)^{6-10, 55-61, 79-82}，這種現象主要源於反應機制、熱力學優勢，以及將異元素摻入石墨烯晶格時所面臨的結構限制¹¹⁻¹³。

氟化石墨烯常使用氟氣 (F₂) 或強氟化劑如二氟化氙 (XeF₂) 處理，形成穩定的碳-氟 (C-F) 鍵。這些反應透過親電子或自由基機制進行，具有強烈放熱特性，使氟原子可廣泛附著於石墨烯表面，包括平面與邊緣。Wang 等人曾報導，單純使用氟處理石墨烯可達到 F/C 莫耳比接近 1.02，顯示石墨烯近乎完全被氟化的程度¹。此外，也有研究成功合成具有高氟含量的氟化石墨烯 (F/C ≈ 1)，展現出能隙擴大與超疏水特性。此外，C-F 鍵擁有高達約 485 kJ/mol 的鍵能⁴⁶⁻⁴⁷，也使得氟化反應在熱力學上更為穩定，促進高氟含量的形成。

相較之下，氮摻雜通常需在高溫條件下使用含氮前驅物 (如氨氣或尿素) 處理石墨烯。氮原子主要摻入缺陷、邊緣或預先存在的含氧官能團位置，形成吡啶型 (pyridinic)、吡咯型 (pyrrolic) 或石墨型 (graphitic) 氮結構⁸。這些摻雜過程受到反應位點數量與石墨烯結構限制的影響，因此氮含量往往受限在 5-10 at% 之間⁶⁻¹⁰。例如有關於氮摻雜石墨烯的研究即指出，其氮含量主要落在此範圍內，顯示提高摻雜濃度的挑戰。此外，過度氮摻雜可能導致晶格應變，破壞 sp² 非定域結構，進一步限制其摻雜程度⁴⁸⁻⁴⁹。

氟與氮的摻雜差異也與其在石墨烯晶格中的結構適應性與熱力學穩定性有關。氟原子體積小、更強的自由基活性，可在不顯著干擾石墨烯平面結構的情況下，與碳形成穩定鍵結，實現廣泛的表面修飾⁵⁰⁻⁵¹。相比之下，氮原子的原子半徑較大且自由基活性較弱，與石墨烯形成多種不同鍵型，當過量引入時會造成晶格扭曲與局部應變，對結構穩定性不利⁴⁸⁻⁴⁹。同時，C-N 鍵的形成反應放熱較低，其熱力學驅動力亦不及氟化反應。

Precursors	Nitrogenation level (N/C)	Application	Reference
1,3,5-triazine	2.1%-5.6%	charge carrier transport	<i>ACS Nano</i> , 2013 , 7, 8, 6522-6532
Melamine	5.6%	charge carrier transport	<i>J. Mater. Chem. C</i> , 2014 , 2, 7396
Carbon nitride, melamine	11.6%	electrocatalysis	<i>ACS Nano</i> , 2011 , 5, 6, 4350-4358
Graphene, N ₂	1.35%	electrochemical biosensing	<i>ACS Nano</i> , 2010 , 4, 4, 1790-1798
GO, NH ₃	7.3%	electrochemical	<i>J. Mater. Chem. A</i> , 2013 , 1, 4431
Graphite, N ₂	7.3%	electrocatalysis	<i>Nanoscale</i> , 2013 , 5, 7970
GO, NH _{3(aq)} , N ₂ H ₄	7.4%	X	<i>Langmuir</i> , 2010 , 26(20), 16096-16102
graphene aerogel, polypyrrole	4.7%-7.8%	ORR	<i>ACS Appl. Mater. Interfaces</i> , 2015 , 7, 7066-7072

表1-1. 氮化石墨烯相關文獻

1.2.4 氧化石墨烯之含氧官能基對於反應的影響

從前一小節中提到，氟化石墨烯可藉由強氟化劑在熱力學穩定的條件下實現高達 40 at% 以上的氟含量，展現出優異的官能化效率與結構穩定性；反觀氮摻雜石墨烯則受限於反應機制與晶格結構，其氮含量多落在 5–10 at%⁶⁻¹⁰，難以進一步提升。為了找尋提高含氮量的方法，我們探討氮化反應時，石墨烯表面上之官能基與氮源之間的反應機制。在匯集先前有提到氮化機制的文獻後，由機制圖可知合成氮化石墨烯主要與氧化石墨烯上的含氧官能基及氮源間的反應有關(圖1-1)^{15-18, 52-53}。首先，使用氨與 -OH 基進行反應時，進行類似親核基取代，最終形成胺基 (-NH₂) 在石墨烯上。接著當氨與羧基相互反應時，將涉及兩種反應途徑。第一種為羧基 (R-COOH) 作為布忍斯特酸，提供氨一個質子 (H⁺)，使氨形成銨離子，而羧基本身成為羧酸離子 (R-COO⁻)，造成反應最終產物為羧酸銨鹽；第二種為羧基作為路易士酸，與氨進行醯胺化反應，氨會攻擊羧基上的碳，形成四面體中間體，接著中間體進行質子重排使 -OH 基團成為良好離去基，最後，-OH 基團以水的形式離去，形成醯胺在石墨烯上。雖然氨與羧基相互反應時，可能進行兩種反應途徑，但是根據教科書 (Organic Chemistry, L. G. WADE, 2010) 所述⁵³，一般要進行醯胺化反應，需要在 300°C 的加熱條件下完成，因此推測羧基在相對低溫(300°C以下)的環境中進行氮化反應，最終產物主要以羧酸銨鹽為主。另一條環氧官能基路徑為，當氨與氧化石墨烯上的環氧官能基進行反應時，氨將作為親核基攻擊環氧官能基上的碳，使環氧官能基

開環，電子轉移至氧上形成烷氧負離子 (O^-) 中間體，接著帶負電的氧將由中間體上的 NH_3^+ 接受一個質子轉變成 $-OH$ 基，而 NH_3^+ 則會以胺基的形式留在石墨烯上。

從上述反應機制的探討可以瞭解到，若想解決前一小節所提及氮含量普遍偏低的問題，增加氧化石墨烯上的反應位點 (含氧官能基量) 或許是一項有效的解決方法。

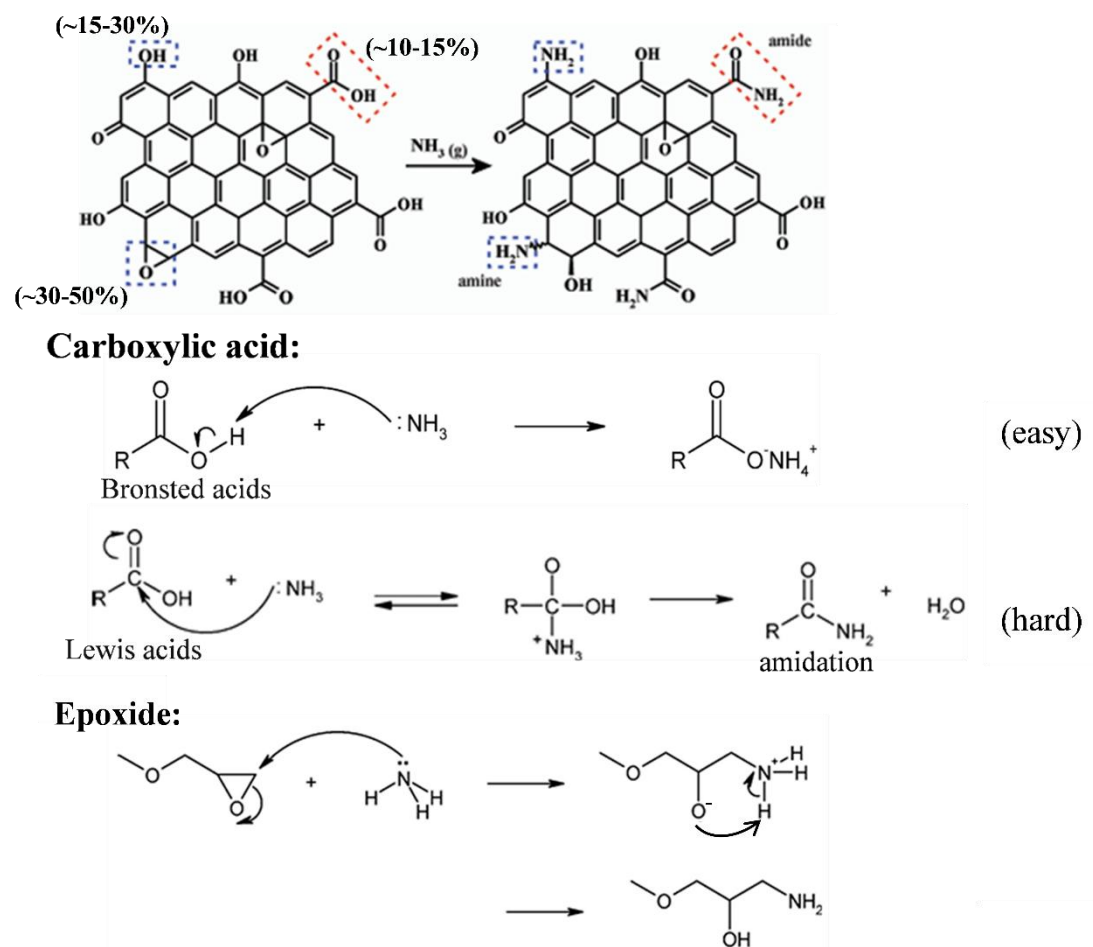


圖 1-1. 氧化石墨烯進行氮化反應之反應機制圖¹⁵⁻¹⁸。

現今氧化石墨烯的合成主要以哈默 (Hummers method) 的方法進行合成⁵⁴，首先將濃硫酸 (H_2SO_4)、硝酸鈉 ($NaNO_3$) 及石墨進行混合，利用濃硫酸作為插層劑，對石墨進行插層，並將石墨的層與層間撐開，接著以硝酸鈉作為催化劑，氧化石墨表面形成羧基、羰基、環氧基等含氧官能基，再加入過錳酸鉀使表面完全氧化。最後加入水使石墨烯層與層剝離，形成單獨分散的氧化石墨烯片後，再以 CVD 進行熱還原後即可得到還原氧化石墨烯。但是，以哈默法合成的氧化石墨烯具有低氧化程度與較無效率的缺點。在這種情況下，先前在我們

實驗室的研究中開發利用預酸處理法 (Preformed Acidic Oxidizing Medium, PAOM)¹⁹對哈默法進行改良，進而能夠更有效率且能得到更高氧化程度的氧化石墨烯，如圖 1-2 所示。PAOM 法會先將濃硫酸和過錳酸鉀進行混合，接著再加入石墨將其氧化後，最後在加入水形成單層氧化石墨烯。從結果來說，PAOM法能夠更有效率的讓氧化劑在石墨層間擴散，進而提升氧化程度與成功機率。因此在我的後續研究中，我將使用 PAOM 法合成具高氧化程度的氧化石墨烯作為後續實驗的前驅物。

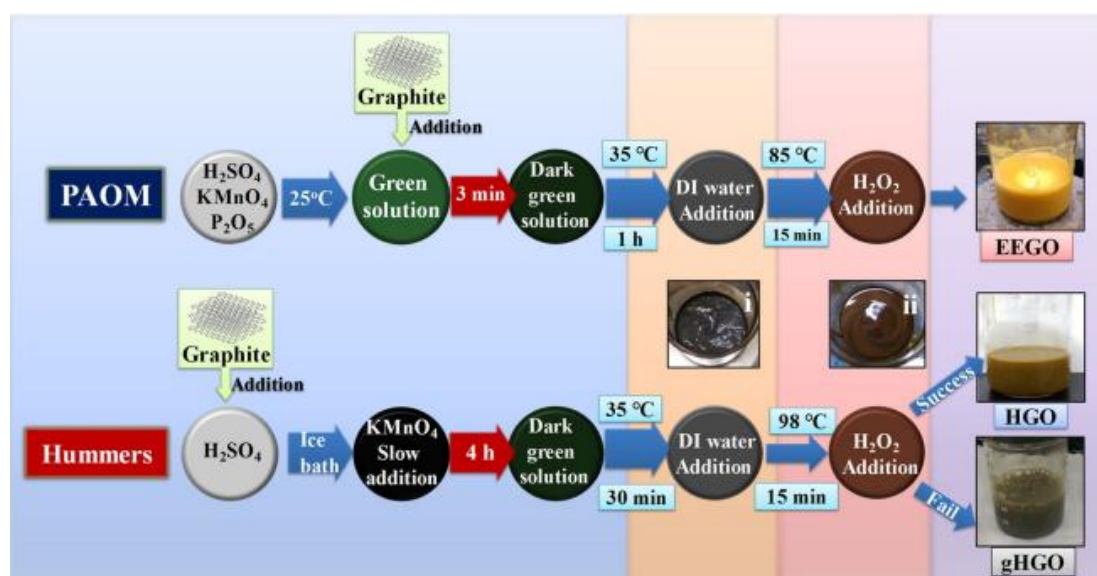


圖 1-2. 哈默法與PAOM法合成氧化石墨烯步驟圖¹⁹。

在以PAOM法合成高氧化程度的氧化石墨烯後，我們實驗室先前也發表了利用高氧化程度的氧化石墨烯在有機合成中²⁰。在此研究系統性地比較了不同氧化程度的氧化石墨烯 (GO) 對有機合成反應活性的影響，並指出使用高氧化程度的 3xGO 能顯著提升反應效率。根據 XRD、TGA、FT-IR、XPS 等分析結果顯示，3xGO 的氧含量與氧官能基數量皆高於 1xGO 與傳統哈默法所製備的 H-GO。具體來說，如表 1-2 所示，元素分析結果中 3xGO 的 O/C 比為 1.494，遠高於 1xGO 的 1.367 與 H-GO 的 1.257，代表 3xGO 擁有最高的氧化程度與最多的氧化官能基。

此外，當這些不同氧化程度的 GO 被應用於三組成有機合成反應 (以 3-氨基-1,2,4-三唑、苯甲醛與 5, 5-二甲基-1,3-環己二酮為起始原料) 時²⁰，如表 1-3 所示，3xGO 表現出最佳的催化效果，在僅 35 分鐘內即達成高達 95% 的產率，遠優於 1xGO (37%，需反應 240 分鐘) 與 H-GO (17%，同樣反應 240 分鐘)。這顯

示 3xGO 所帶有的高密度氧官能基明顯提升了其作為碳催化劑的能力，進而促進反應的進行。

最後，該研究進一步指出²⁰，3xGO 擁有較高的氧官能基數量主要來自於其基底平面 (basal plane) 上的氧化作用。透過 TPD-MS 與 XPS 分析，發現當 GO 的邊緣羧酸官能基數量達到飽和後，如表 1-4 所示，進一步的氧化反應主要發生於基底平面，生成大量環氧 (epoxide) 與醇類 (alcohol) 基團。特別是環氧基被認為能形成 Lewis 酸性位點，顯著促進有機反應中的關鍵步驟。此結果顯示在高氧化程度下，GO 基底平面上的官能基扮演關鍵角色，包括：C–OH、C–O–C (epoxide) 與 –COOH (carboxylic acid) 等，進一步提升反應催化效能。

GO materials	%H	%C	%O	O/C ratio
1xGO	3.154	40.92	55.93	1.367
2xGO	3.062	39.44	57.50	1.458
3xGO	3.183	38.82	58.00	1.494
H-GO	2.978	42.99	54.03	1.257

表1-2. 合成的GO材料之元素分析測試²⁰。

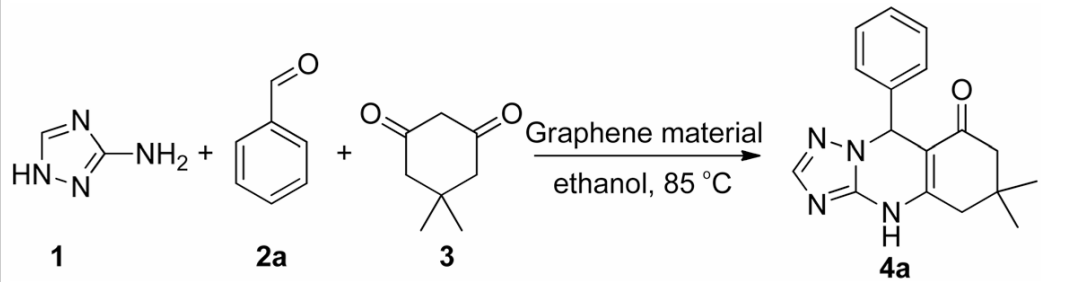
			
^a Entry	Graphene material	Reaction time [mins]	Yield [%] ^b
1	1xGO	240	37
2	2xGO	120	56
3	3xGO	35	95
4	H-GO ^c	240	17
5	r-GO	240	<5
6	Graphite	240	— ^b

表1-3. 不同氧化程度之氧化石墨烯的活性²⁰。

GO material	CO ₂ Pressure (Torr)	CO Pressure (Torr)
1xGO	1.57×10^{-7}	4.32×10^{-8}
2xGO	1.98×10^{-7}	5.06×10^{-8}
3xGO	1.91×10^{-7}	7.76×10^{-8}

表1-4. GO材料TPD-MS中析出的CO₂和CO的積分面積²⁰。

1.2.5 氮化石墨烯的最高氮含量值估算

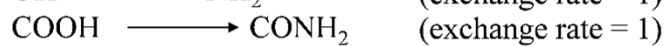
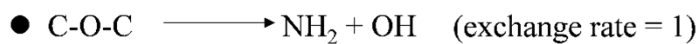
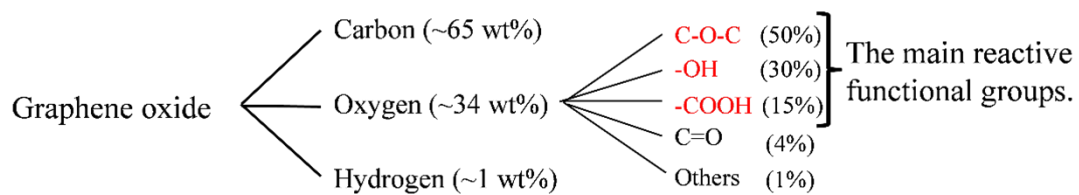
為了估算氮化石墨烯的理論最大氮含量，本研究所採用的推估方式是基於氧化石墨烯表面之含氧官能基可完全轉化為其對應之接枝型含氮官能基(如胺基與醯胺基)的假設，因此本方法較適用於中低溫(約180-250 °C)條件下，進行接枝型氮化石墨烯(grafted N-functionalized graphene)之合成反應。此類反應中，氮原子主要以取代原有羥基、環氧基或羧基等官能基的形式接枝於石墨烯表面。如圖 1-3 所示，本研究假設氧化石墨烯表面所有含氧官能基皆幾乎完全轉化為其含氮對應物。氧化石墨烯作為前驅物的組成被假設為含有 65 wt% 的碳、34 wt% 的氧以及 1 wt% 的氮。

GO 表面主要的含氧官能基包括羥基 (-OH)、環氧基 (C-O-C) 以及羧基 (-COOH)²⁰，分別約佔整體含氧官能基的 30%、50%、與 15%，合計佔比為 95%。這些含氧官能基被認為是氮化反應中的主要反應位點。

根據第 1.2.4 節所述機制，羥基 (OH) 會被取代為胺基 (-NH₂)，環氧基 (C-O-C) 會開環形成胺基與羥基 (NH₂、OH)，而羧基 (COOH) 則會與氮源進行醯胺化反應形成醯胺基 (CONH₂)^{15-18, 52-53}。由於上述反應中氧原子與氮原子的置換比例均為 1:1，因此可直接根據含氧量進行質量比例的估算。

在此假設下，GO 中可參與氮化反應的氧含量為 $34 \text{ wt\%} \times 0.95 = 32.3 \text{ wt\%}$ ，即為氮化後理論上的最大含氮量。接著將碳與氮的質量百分比分別除以其原子量，可換算為原子百分比，碳為 $65/12 = 5.412$ ，而氮則為 $32.3/14 = 2.31$ ，因此，氮碳原子比 (N/C) 為 $2.31 \div 5.42 \approx 0.43$ ，即為理論上氮化石墨烯可能達到的最高氮化程度。

然而，根據目前大多數文獻報導，實際合成得到的氮化石墨烯其氮含量通常僅約為 5-10 at%，對應的 N/C 值僅為 0.05-0.13，顯著低於上述理論值。由此可知，若能有效提升氮含量，將有助於增加 C-N 鍵的密度，進而增強材料在氧還原反應 (ORR)、超級電容等應用中的催化與儲能效能。



The ratio of oxygen group that can do nitrogenation: (50%+30%+15%)/100% = 0.95

Nitrogen content: 34 wt%*0.95 = 32.3 wt%

Change the wt% to at%, Carbon: 65/12 = 5.412, Nitrogen: 32.3/14 = 2.31

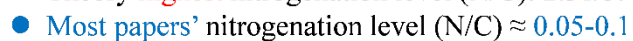
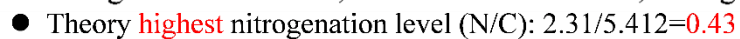


圖 1-3. 估算氮化石墨烯的理論最大氮含量。

1.2.6 石墨烯的堆疊問題與解決

儘管如最初石墨烯的介紹中提到石墨烯具有優異的電導率、機械強度以及高比表面積等特性²¹⁻²³，但在實際應用中仍面臨一些關鍵挑戰。其中一個主要問題來自石墨烯層與層之間的凡德瓦力 (van der Waals forces)。這些分子間吸引力會導致石墨烯片層堆疊或團聚，從而降低其有效比表面積，限制其在能量儲存、催化與感測等領域的表現。此外，這種堆疊現象也會影響石墨烯在溶劑或基質中的分散性，對高性能石墨烯複合材料或薄膜的製備造成阻礙²⁴⁻²⁶。因此，如何有效抑制石墨烯的層間吸引力，是發揮其優異性質的關鍵課題。

為了克服二維石墨烯因凡德瓦力所導致的片層堆疊問題，將其轉化為三維皺摺石墨烯球 (3D crumpled graphene sphere) 被視為一種有效的策略²⁵。三維皺摺結構能有效防止片層間的直接接觸，使石墨烯間的相互作用由石墨烯片與片之間的面對面轉變為石墨烯球與球間的點對點，進而減少聚集現象，同時保有高比表面積。

在我們實驗室發表的文章中，證實了三維皺摺結構的比表面積與分散性優勢。根據研究，在相同還原條件下，三維皺摺石墨烯球具有 192.47 m²/g 的比表面積，遠高於傳統二維石墨烯的 25.39 m²/g，顯示三維皺摺結構能有效抵抗因堆疊導致的表面積減少。同時，三維皺摺石墨烯球在水、乙醇與 NMP 等溶劑中皆可穩定分散，無需額外官能基修飾，即可展現高度的穩定分散性²⁷。

Huang 的團隊在電化學應用的研究中²⁵，三維皺摺石墨烯球在不同電流密度與電極厚度下皆展現出色表現。例如，在電流密度為 0.1 A/g、電極負載量為 2 mg 時，其比電容達 150 F/g，明顯優於平面石墨烯 (122 F/g) 與皺摺片狀石墨烯 (142 F/g)。更顯著的是，在電極負載提高至 16 mg 時，三維皺摺石墨烯球的比電容仍可維持 150 F/g，而平面石墨烯則下降至 81 F/g。此外，在高達 2 A/g 的快速充放電測試下，三維皺摺石墨烯球仍保有 73 F/g 的比電容，而二維平面石墨烯僅有 15 F/g，反映三維皺摺石墨烯球在高功率密度應用下的卓越表現。

除上述優點外，三維皺摺結構結構設計不僅能提升活性位點的可接觸性，還有助於熱傳的效率，是發展高性能功能性材料的重要材料之一^{27, 36}。因此在本實驗中，將使用三維皺摺石墨烯球作為合成前驅物。

1.3 文獻回顧

1.3.1 高溫法合成三維皺褶石墨烯球

Huang 的團隊將二維片狀石墨烯利用高溫法合成三維皺褶石墨烯球²⁵，如圖 1-4。首先將配置好的石墨烯水溶液以噴霧器霧化成氣溶膠液滴，接著藉載流氣體將液滴帶至管狀高溫爐。當液滴在高溫環境中，溶劑的揮發會產生內聚力，將石墨烯進行擠壓，最終形成三維皺褶的石墨烯球體。從結果可知，三維的皺褶石墨烯球能夠有效的將石墨烯間的接觸由面對面接觸變為點對點接觸，能夠有效的避免凡德瓦力造成的石墨烯堆疊，因此能夠使石墨烯輕易的分散在多數溶液中。此外皺褶石墨烯球相對於二維石墨烯也有更高的表面積，以及擁有更好的抗壓縮能力。雖然此方法能夠有效合成三維皺褶石墨烯球，但是由於需要高溫下 (800 °C) 進行合成，無法有效保留氧化石墨烯上的含氧官能基，氧化石墨烯上的反應位點減少，造成後續無法進行石墨烯的氮化反應，合成氮化皺褶石墨烯球。

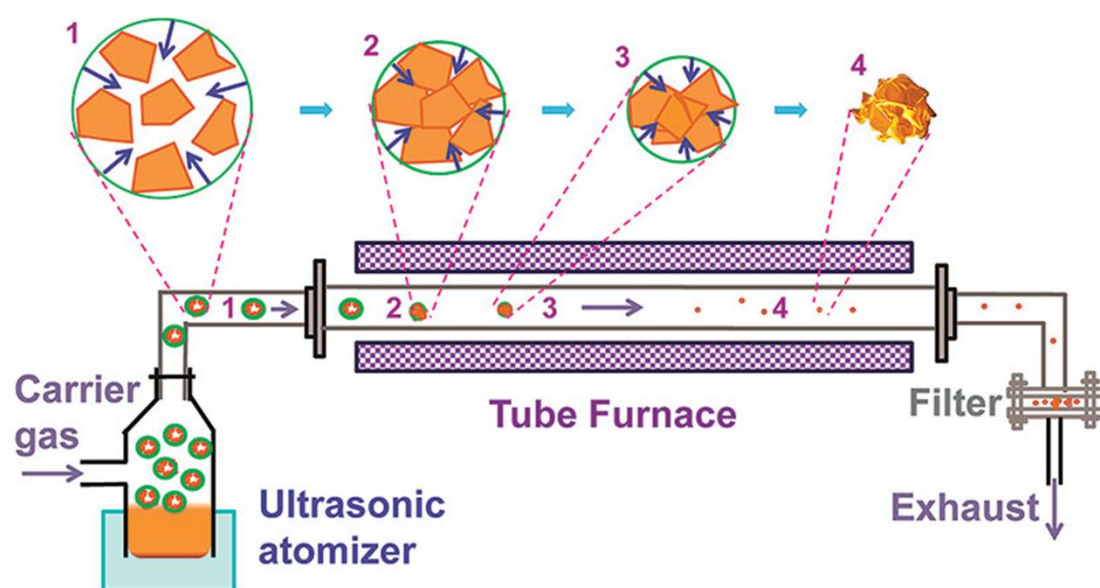


圖 1-4. 高溫法合成三維皺褶石墨烯球示意圖²⁵。

1.3.2 低溫法合成三維皺褶石墨烯球

由於上述高溫法合成三維皺褶石墨烯球的方式具有需要利用高溫進行合成，對於實驗過程需要非常謹慎小心、難以實現量產以及無法有效保留氧化石墨烯上的反應位點(含氧官能基)的缺點。因此在我們實驗室的佩學姊的研究中嘗試利用低溫法²⁷，將二維的片狀石墨烯變成三維的皺褶石墨烯球，如圖 1-5 所示。在低溫法中，首先將氧化石墨烯溶液利用市售的噴霧器噴入液態氮，當液滴在低溫中成為冰的過程將產生壓力，使石墨烯在冰晶中間聚集並受到收縮皺褶，最後將溶劑去除後，即可得到三維皺褶石墨烯球。由結果中可見，利用低溫法合成的皺褶石墨烯球尺寸約為 50-100 μm ，且生成球體的過程未受內聚力的影響。將石墨烯由二維片狀變三維球體，能夠有效的減少凡德瓦力，減少石墨烯的堆疊，因此實驗中表明，三維球狀石墨烯能夠有效分散在多數溶劑中，且石墨烯不易堆疊形成沉澱。後期經過實驗室的威任學長的量產測試，原本以手工方式合成時，每日產量僅約 100 mg。隨著導入市售兩公斤級的棚板式冷凍乾燥機，如圖 1-6 所示，目前每日產量已可提升至 2000 mg，達到原本的 20 倍，顯著改善了製程效率與規模化潛力³⁶。

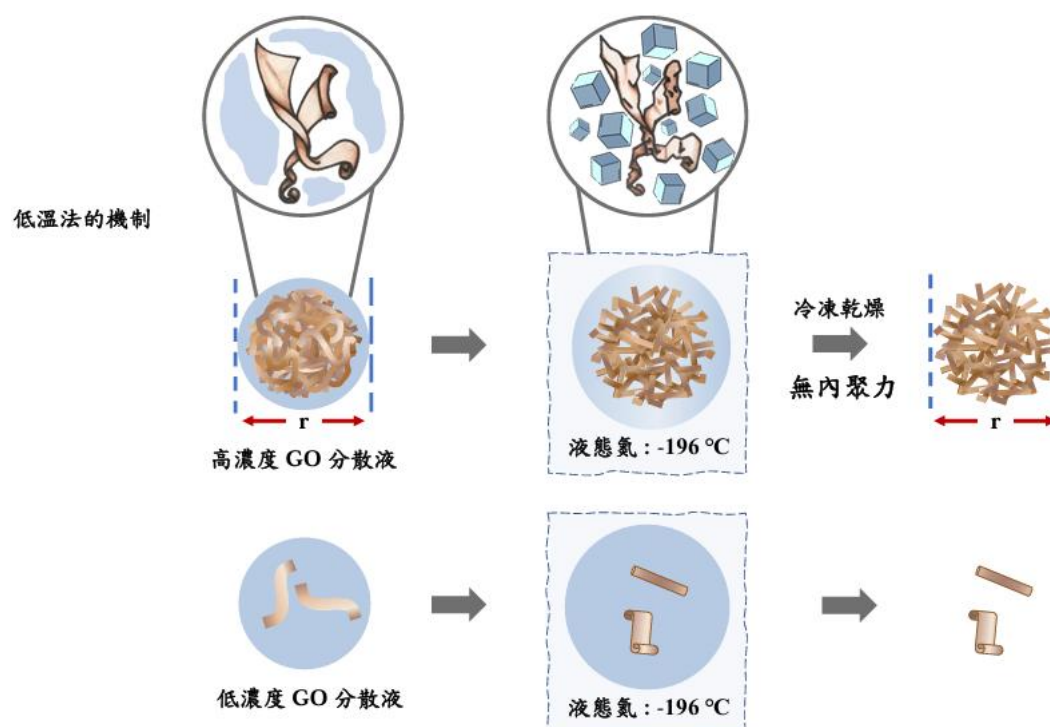


圖 1-5. 低溫法合成三維皺褶石墨烯球機制示意圖²⁷。



圖 1-6. 後期導入之棚板式冷凍乾燥機圖。

1.3.3 以滾筒法合成三維皺褶石墨烯

前述本實驗室學姐所開發之方法合成三維皺褶石墨烯(通稱一鍋法)，在合成過程中，當將石墨烯溶液藉噴頭噴入液態氮時，雖然底部放有磁石協助將石墨烯冰晶帶至液態氮中，但可能因為冰晶下沉速率不夠快，尚有些許冰晶浮於液態氮表面，造成下一滴的冰晶與其結合，讓最終得到的皺褶石墨烯球尺寸偏大。在後續的研究中，我們希望合成尺寸更小的球狀石墨烯，因此實驗室的彥廷學長開發使用滾筒法取代一鍋法製備皺褶石墨烯球，裝置如圖 1-7 所示。當配置完石墨烯溶液並將溶液倒入噴霧器後，將噴頭置於滾筒上方噴灑溶液。當溶液接觸到滾筒時，石墨烯液滴將開始結冰且直接被滾筒帶入液態氮中。此方式能夠有效確保液滴不相互碰撞形成更大液滴，造成最終石墨烯球的尺寸偏大外，另外能夠避免冰晶受外界施力造成結構變形。從結果中可見，滾筒法合成的石墨烯球相對於利用一鍋法所合成的球體，尺寸能夠有效的從 50-100 μm 縮小至 10-30 μm (如圖 1-8 所示)，且縮小的石墨烯球體的分散性將比原本的石墨烯球佳。由於此方法解決前述學長姐的難題且能夠有效的將石墨烯球的尺寸控制在一定範圍，因此後續在我的研究中將會使用此方式合成皺褶石墨烯球。

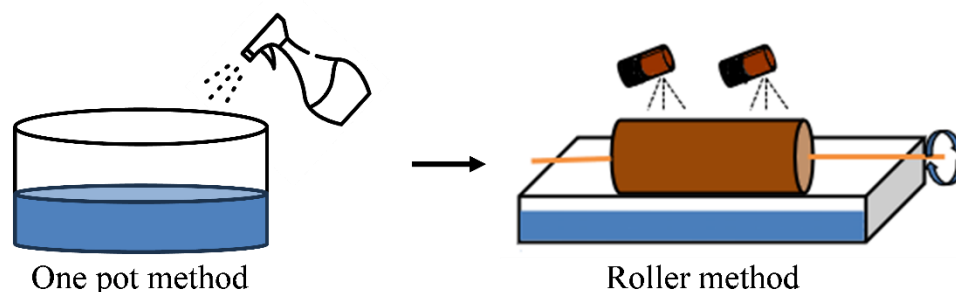


圖 1-7. 一鍋法及滾筒法示意圖。

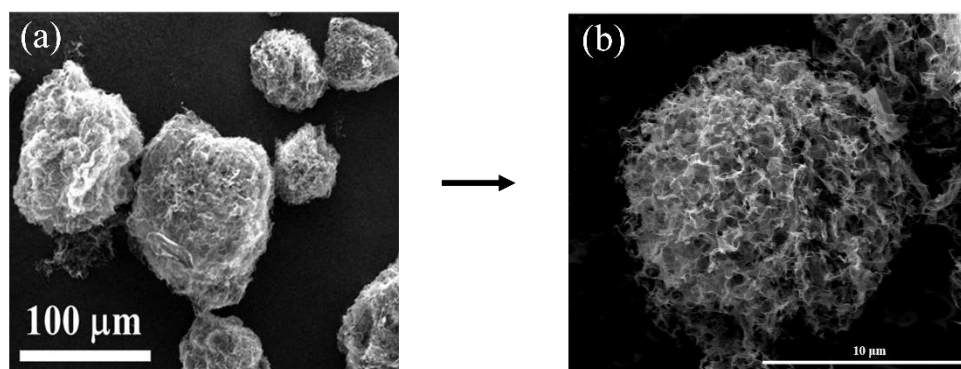


圖 1-8. (a)一鍋法及(b)滾筒法合成的三維皺褶石墨烯球之 SEM 圖。

1.3.4 氮化石墨烯的合成

氮化石墨烯由於其優異的電子性質、催化活性與化學反應性，在材料科學領域受到廣泛研究。為了將氮原子引入石墨烯中，研究人員已開發出多種合成技術。本節將介紹幾種常見的氮化的合成方法。

1.3.4.1 化學氣相沉積法 (CVD Method)

化學氣相沉積 (CVD) 是一種可精準控制氮摻雜量與結構的高溫合成技術。該方法通常使用含氮的碳源 (如三嗪類或三聚氰胺) 在金屬基材 (如銅或鎳) 上進行石墨烯的氣相成長^{55,79}。Li 團隊利用 1,3,5-三嗪為氮源，在銅基底上合成摻氮石墨烯薄片⁵⁵，如圖 1-9 所示。透過調整成長溫度，氮含量 (N/C) 可由 2.1 % 提升至 5.6 %。氮化後石墨烯由 p 型轉為 n 型，並表現出優異的載流子遷移行為。雖然化學氣相沉積法可以精準控制氮含量與結構，所得氮化石墨烯品質高，適用於電子元件，但是，此方法需要在高溫環境 (通常約 700-1000 °C) 進行合成，且若要放大製程難度較高。

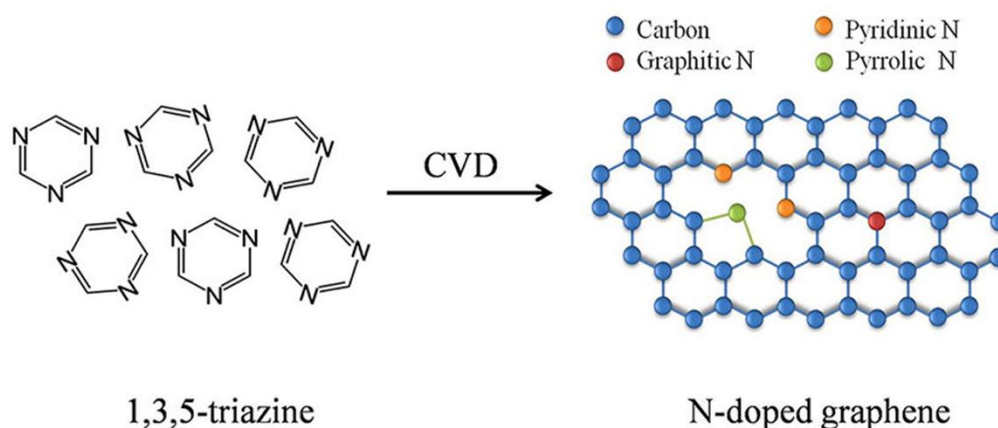


圖 1-9. 1,3,5-三嗪分子與氮摻雜石墨烯的示意結構及合成示意圖⁵⁵。

1.3.4.2 高溫退火法 (Thermal Annealing Method)

高溫退火法主要是將氧化石墨烯 (GO) 或還原氧化石墨烯 (rGO) 與含氮化合物 (如三聚氰胺、脲或氨氣) 混合後，在高溫條件下退火，將氮摻入石墨烯結構中^{56, 80}。Xing-Hua Xia 團隊利用三聚氰胺作為氮源，無需金屬催化劑，將三聚氰胺與氧化石墨烯混合後放入管狀高溫爐，透過熱退火法 (700-1000 °C) 製備摻氮石墨烯⁵⁶，如圖 1-10 所示。氮含量最高達 10.1 at%，以吡啶型氮為主。該材料在電化學測試及鹼性電解質中的氧還原反應 (ORR) 表現優異。雖然高溫退火法的製程簡單、成本低，且無需催化劑，但此合成方法需在高溫環境，可能導致石墨烯結構缺陷。

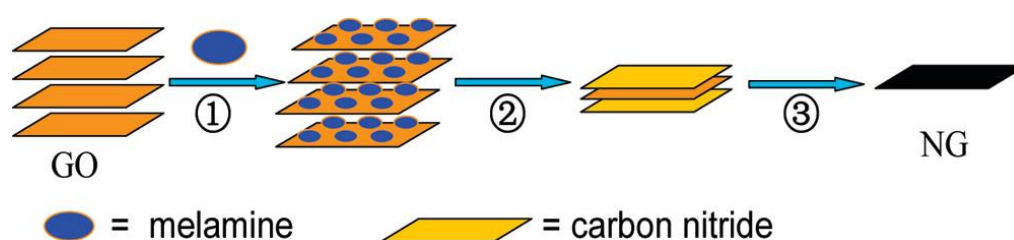


圖 1-10. 三聚氰胺氮摻雜到GO層的製程示意圖⁵⁶。(1) 當溫度低於300°C時，三聚氰胺吸附在GO表面。(2) 三聚氰胺在溫度< 600°C時縮合形成氮化碳。(3) 當溫度> 600°C時，氮化碳分解並摻雜成石墨烯層。

1.3.4.3 電漿輔助法 (Plasma-Assisted Method)

電漿輔助法利用氮氣或氨氣電漿對石墨烯表面進行處理，在低溫條件下將氮原子嵌入石墨烯表面^{57, 81}。如圖 1-11 所示，Yuehe Lin 團隊透過在低壓環境中以氮氣電漿處理石墨烯表面，實現氮摻雜。控制等離子暴露時間，可調整氮含量 (0.11%–1.35 at%)⁵⁷。摻氮的石墨烯在過氧化氫還原反應中展現高電催化活性，並促進葡萄糖氧化酶的電子轉移，具備生物感測應用潛力。雖然電漿輔助法對於氮含量與型態可精準控制，並且因為處理溫度低，可保持石墨烯完整結構，但是，對於設備要求較高，成本較貴，且此方法僅限對表面進行摻雜，因此氮含量較低。

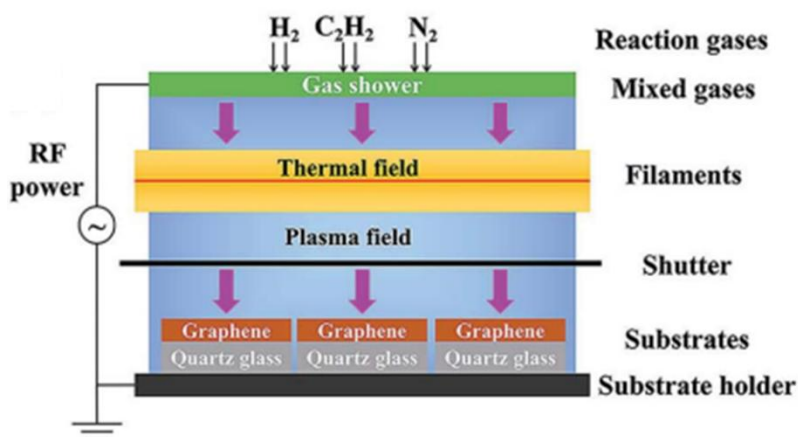


圖 1-11. 電漿輔助法合成氮化石墨烯製程示意圖⁵⁷。

1.3.4.4 球磨法 (Ball Milling Method)

球磨法能夠將石墨與含氮前驅物(如三聚氰胺)共同研磨，當石墨層被滾動的球破壞時，許多原有化學鍵斷裂生成新表面，新生表面上的懸空鍵通常具有化學反應性，再與含氮前驅物進行反應，形成氮化碳粒子^{58, 82}。Ying Chen 團隊展示了一種高能球磨技術(圖 1-12)，用於大規模合成氮化碳奈米粒子(NDCPs)。首先會在氮氣環境中研磨商用石墨，接著再經過熱退火後，即可得 NDCPs，可作為氧還原反應 (ORR) 的電催化劑⁵⁸。所製備的 NDCPs 具有 6.3 at% 的氮含量，且展現出具競爭性的催化活性以及優異的耐甲醇性能。該合成路徑結合了球磨與退火，是一種有效的碳奈米粒子製備與氮摻雜方法，為開發高效且實用的電催化劑提供了大規模生產的可能性。雖然球磨法的製程簡單且可大量生產，但此方法對結構破壞較嚴重，造成缺陷較多的缺點。

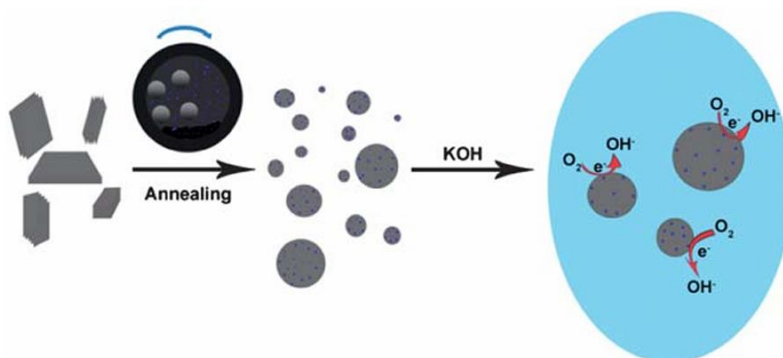


圖 1-12. 球磨法合成氮化碳奈米粒子示意圖⁵⁸。

1.3.4.5 水熱法/溶劑熱法 (Hydrothermal/Solvothermal Method)

水熱法或熱溶劑法通常會將氧化石墨烯與含氮化合物(如多巴胺、氨水或聯氨)混合，於高壓密閉反應器(通常為水熱合成反應釜)中加熱，實現石墨烯的還原與氮摻雜同步進行^{59,61}。Yoon 團隊使用水熱法在鹼性條件下，先將氧化石墨烯與氨水、聯氨充分攪拌混合後，再溶液轉移到帶有鐵氟龍內襯的高壓釜中進行水熱處理，合成的氮摻雜石墨烯片的氮含量達 5 wt%⁵⁹。此外，作者發現隨著反應溫度升高，材料形貌出現從水母狀到團聚結構的變化。水熱法或熱溶劑法相比於先前介紹的其他氮化方式，具有不需要使用昂貴儀器、高溫反應環境，且能容易放大製程等優點。

雖然水熱法是一種廣泛使用且有效的氮摻雜石墨烯合成方法，但當應用於先前所介紹的三維皺褶氧化石墨烯球(sCGO)時，卻面臨一項重大挑戰。由於進行水熱處理前，材料需先分散於溶劑中。然而，將 sCGO 分散於溶劑中會導致其獨特的球狀結構崩解，恢復為一般的氧化石墨烯片分散在溶劑中。此一結構變化會削弱球狀石墨烯的特性，因此當需保留其球狀形貌時，傳統的水熱法便不太適用。

為了解決在進行水熱氮化反應時，皺褶氧化石墨烯球(sCGO)於溶劑中分散後結構崩解的問題，參考了 Chen 團隊所提出的自組裝水熱法，如圖 1-13 所示。本文作者在預合成帶有 FeToS 層的石墨烯氣凝膠放入充滿吡咯單體蒸氣的氣相沉積室中靜置 1 小時以生長聚吡咯(PPy)薄膜，最後將生長完的氣凝膠進行熱退火，將氮摻入石墨烯晶格中，生成氮摻雜皺褶石墨烯，這種水熱法反應可作為避免 sCGO 於溶劑中分散後結構崩解的問題的參考方法⁶⁰⁻⁶¹。此外，先前我們實驗室在合成氟化皺褶石墨烯球時，嘗試使用水熱法反應方式，利用含氟前驅物產生的氣體進行氟化反應，從實驗中的 SEM 及 XPS 可以瞭解到，在水熱法進行氟化反應後，皺褶石墨烯球的結構不會被崩解，且能夠有效的進行氟化反應。因此在我的研究中我將沿用此水熱反應方法作為合成方式，如圖 1-14. 所示。

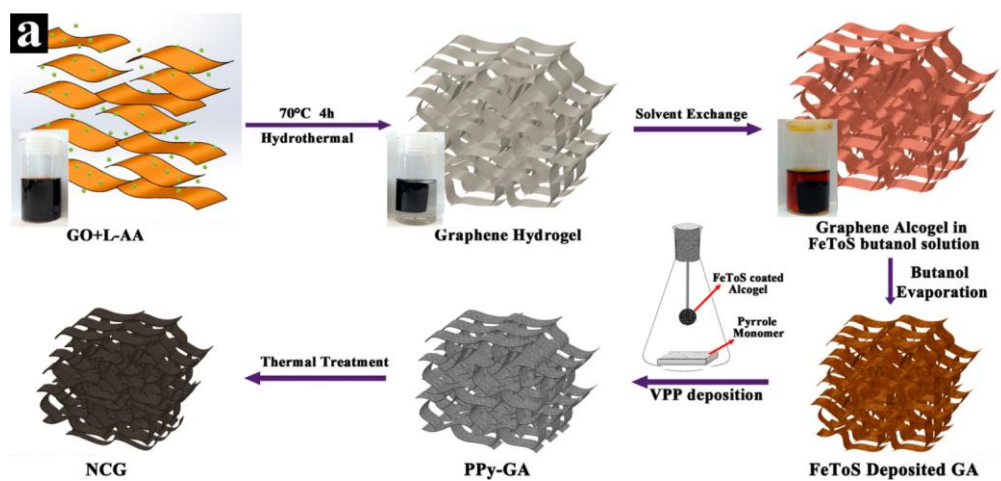


圖 1-13. 自組裝水熱法合成氮摻雜皺褶石墨烯(NCG)步驟圖⁶⁰。

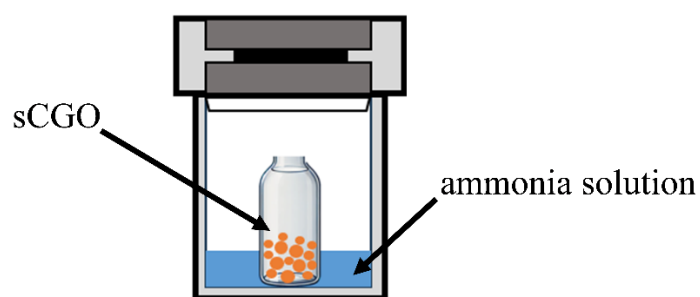


圖 1-14. 在本研究中，水熱法合成氮化石墨烯裝置圖。

第二章、實驗樣品合成與鑑定方法

2.1 實驗藥品

1. Potassium permanganate (99 %), KMnO_4 , 過錳酸鉀, SHOWA, 7722-64-7
2. Sulfuric acid (98 %), H_2SO_4 , 硫酸, Honeywell, 7664-93-9
3. Graphite flake (100 mesh, 99.9 %), 石墨粉, UniRegion Bio-Tech, 7782-42-5
4. Graphite flake (325 mesh, 99.8 %), 石墨粉, Alfa Aesar, 7782-42-5
5. Hydrogen peroxide (35 %), H_2O_2 , 過氧化氫, SHOWA, 7722-84-1
6. Hydrochloric acid (37 %), HCl , 鹽酸, Honeywell, 7647-01-0
7. Acetone (99.5 %, GR), $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, 丙酮, DuKsan Pure Chemicals, 67-64-1
8. Ammonium Hydroxide (28%), NH_3 (aq), 氨水, SHOWA, 1336-21-6
9. Ethanol (99.5 %), $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 乙醇, 景明化工, 64-17-5
10. 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane (99 %), $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$, 三氯三氟乙烷, 景明化工, 76-13-1
11. Commercial GO (高純), TNGO, 宏達昌科技股份有限公司, 7782-42-5
12. Liquid nitrogen (99.999 %), 液態氮, 精上企業有限公司, 7727-37-9
13. Urea (99 %), $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, 尿素, J.T.BakerR, 57-13-6

2.2 實驗合成

2.2.1 PAOM法合成氧化石墨烯 (Graphene Oxide, GO)

利用我們實驗室先前開發的PAOM法合成GO¹⁹。先將 9 g 的過錳酸鉀加入到裝有 23 mL 濃硫酸的燒杯中，並在冰浴中混合攪拌 3 分鐘。待攪拌均勻後，添加 1 g 的石墨粉並攪拌 10 分鐘，然後將溶液移至 35 °C 的油浴中充分攪拌 24 小時。接著小心地將 50 mL 去離子水分五次加入，並將混合物在油浴中加熱至 85 °C，維持 15 分鐘。待冷卻至室溫後，緩慢加入 10 mL 雙氧水，最終得到亮黃色的GO產物。所得的GO依次用 500 mL 鹽酸和 500 mL 丙酮充分清洗，以確保純度。

2.2.2 低溫下以一鍋法合成三維皺褶氧化石墨烯 (Crumpled Graphene Oxide, CGO)

先將 250 mg 市售氧化石墨烯粉末分散在 50 mL 去離子水中製備 5 mg/mL 的氧化石墨烯分散液，並將該分散液以磁石攪拌 30 分鐘，接著放至超音波震盪中震盪 30 分鐘，確保所有GO粉末良好分散於去離子水中。準備不鏽鋼鍋放置於加熱板上，將磁石放入鍋中並開始轉動，接著倒入液態氮預冷不鏽鋼鍋。將先前配置好的氧化石墨烯溶液倒入噴霧器中，並將溶液分多次噴入鍋內，藉由磁石將液滴帶入液態氮中，形成冷凍的GO冰晶。所得的冷凍GO冰晶經商用冷凍乾燥機（操作條件為 20 mtorr，-40 °C）冷凍乾燥 11 小時，以去除殘留水分，最終獲得皺褶氧化石墨烯 (CGO)^{27,36}。

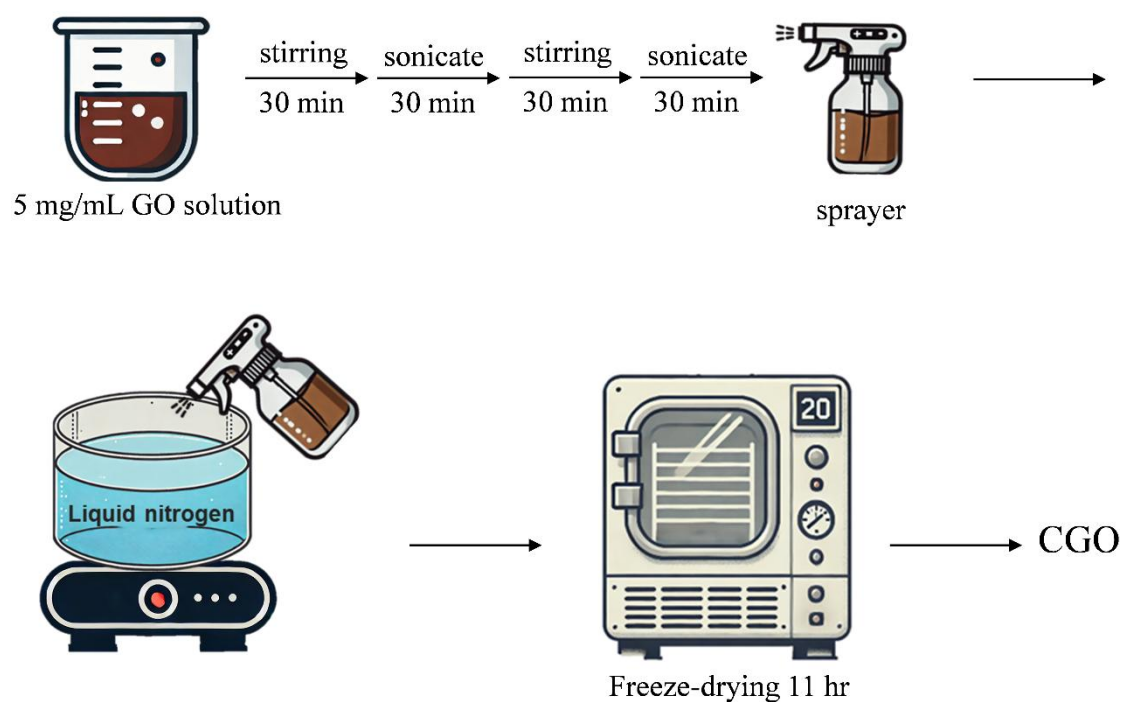


圖 2-1. 一鍋法合成三維皺褶石墨烯球(CGO)步驟圖。

2.2.3 低溫下以滾筒法合成三維皺褶氧化石墨烯 (Small Crumpled Graphene Oxide, sCGO)

先製備 5 mg/mL 的氧化石墨烯分散液。接著先啟動馬達驅動滾筒運轉，再將液態氮倒入不鏽鋼盤中預冷不鏽鋼盤及滾筒 15 分鐘，隨後將氧化石墨烯分散液轉移至自動噴霧器並架設至滾筒上方，啟動噴霧器將石墨烯分散液噴出，藉由滾筒將液滴帶入液態氮中，形成冷凍的GO冰晶。所得的冷凍GO冰晶經商用冷凍乾燥機（操作條件為 20 mtorr, -40 °C）冷凍乾燥 11 小時，以去除殘留水分，最終獲得皺褶氧化石墨烯。由於此方法合成的皺褶氧化石墨烯的尺寸相比使用一鍋法合成的皺褶氧化石墨烯(CGO)的尺寸小，因此命名為 Small Crumpled Graphene Oxide, sCGO 以作為區別。在這裡如果使用的氧化石墨烯為市售氧化石墨烯，合成的三維皺褶石墨烯將命名為 commercial sCGO；使用的氧化石墨烯為一倍氧化石墨烯，合成的三維皺褶石墨烯將命名為 1xsCGO；而若是使用的氧化石墨烯為一倍氧化石墨烯，合成的三維皺褶石墨烯將命名為 3xsCGO。

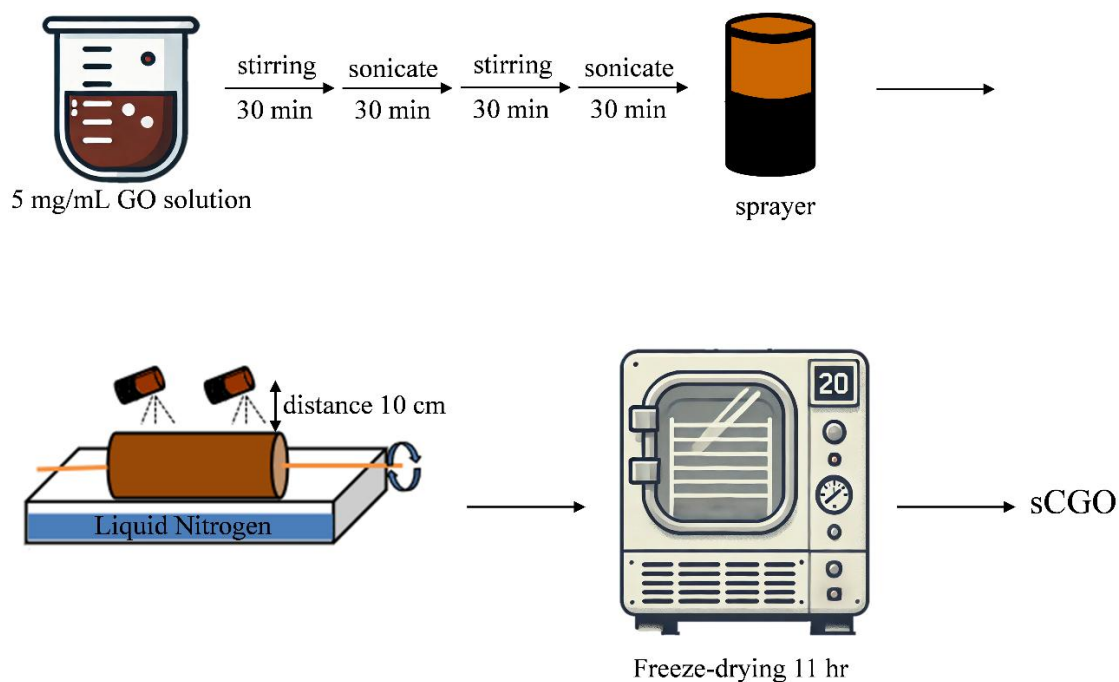


圖 2-2. 滾筒法合成三維皺褶石墨烯球(sCGO)步驟圖。

2.2.4 低溫下以新噴頭合成三維皺褶氧化石墨烯 (High Loading Crumpled Graphene Oxide, HLCGO)

先製備 5 mg/mL 的氧化石墨烯分散液。準備不鏽鋼鍋放置於加熱板上，將磁石放入鍋中並開始轉動，接著倒入液態氮預冷不鏽鋼鍋。將氧化石墨烯分散液倒入加壓桶並鎖緊洩壓閥，開啟氣體鋼瓶通氣，調控加壓桶(50 psi)及噴頭控制箱氣體壓力參數(霧化壓力:30 psi，噴槍壓力:20 psi)將氧化石墨烯分散液噴入液態氮中，形成冷凍的GO冰晶。所得的冷凍GO冰晶經商用冷凍乾燥機（操作條件為 20 mtorr，-40 °C）冷凍乾燥 11 小時，以去除殘留水分，最終獲得皺褶氧化石墨烯。由於使用新噴頭的目的是為了合成高濃度三維皺褶氧化石墨烯 (10 mg/mL)，因此命名為 High Loading Crumpled Graphene Oxide, HLCGO 作為區分。

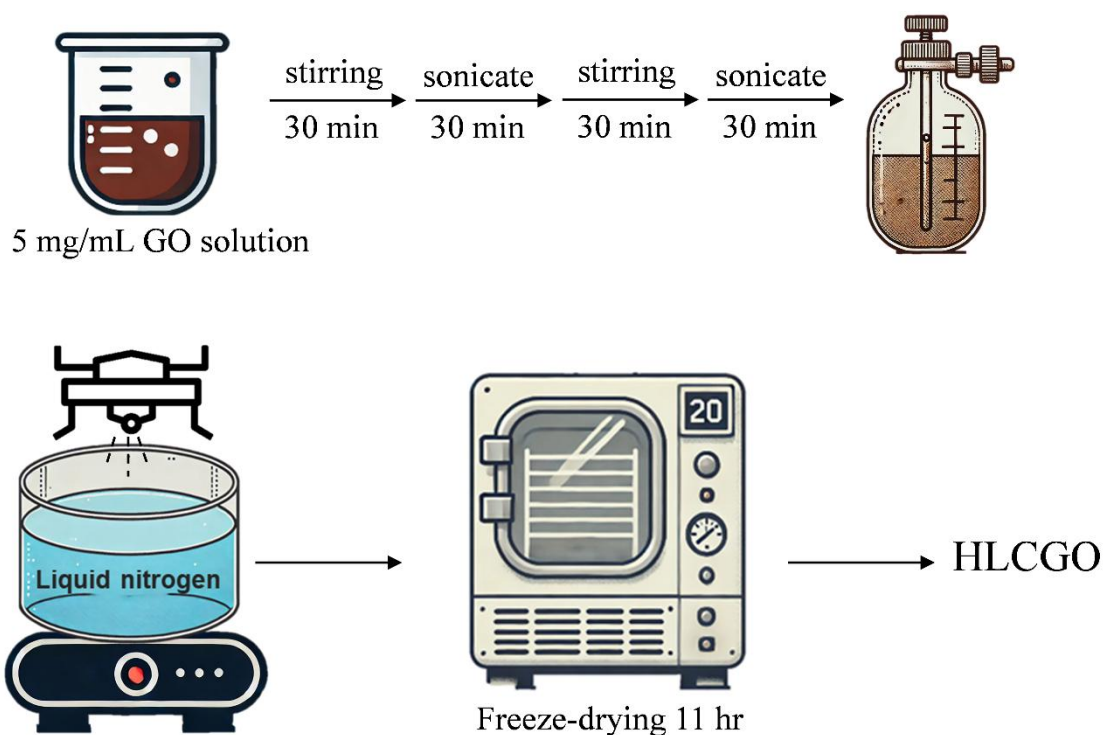


圖 2-3. 以新噴頭合成三維皺褶石墨烯球(HLCGO)步驟圖。

2.2.5 三維皺褶還原氧化石墨烯 (Small Reduced Crumpled Graphene Oxide, sCrGO) 合成

將合成的sCGO放入管狀高溫爐並在氫氣環境中放置 15 分鐘，然後在 3 小時內將溫度從室溫逐漸升高至 300°C。隨後，在 1 小時內將溫度提升至 600°C，並在 600°C 下保持 2 小時。之後，待高溫爐自然冷卻，最終獲得皺褶還原氧化石墨烯 (sCrGO)。

2.2.6 氮化三維皺褶還原氧化石墨烯 (Nitrogenated Small Crumpled Reduced Graphene Oxide, NsCrGO) 合成

將 50 mg 的 sCGO 放入樣品瓶中，然後將樣品瓶置於水熱反應襯套內。向水熱反應襯套中加入 20 mL 的氨水，隨後將襯套放入高壓釜中。使用六角扳手擰緊高壓釜，然後將其放入烘箱，設定烘箱從室溫加熱至 180 °C，升溫過程持續 1 小時，並在 180 °C 下保持 11 小時。反應完成後，依次使用去離子水和乙醇對樣品進行清洗。最後，使用真空系統去除多餘溶劑，以獲得氮化皺褶還原氧化石墨烯 (NsCrGO)。在這裡如果使用市售的氧化石墨烯作為起始物，合成的三維皺褶石墨烯將命名為 commercial NsCrGO；使用的氧化石墨烯為一倍氧化石墨烯作為起始物，合成的三維皺褶石墨烯將命名為 1xNsCrGO；而若是使用的氧化石墨烯為一倍氧化石墨烯作為起始物，合成的三維皺褶石墨烯則將命名為 3xNsCrGO。

使用尿素作為氮來源合成 NsCrGO 步驟與上述相同，差異僅為改變 20 mL 氨水成 2.5 g 尿素粉末。

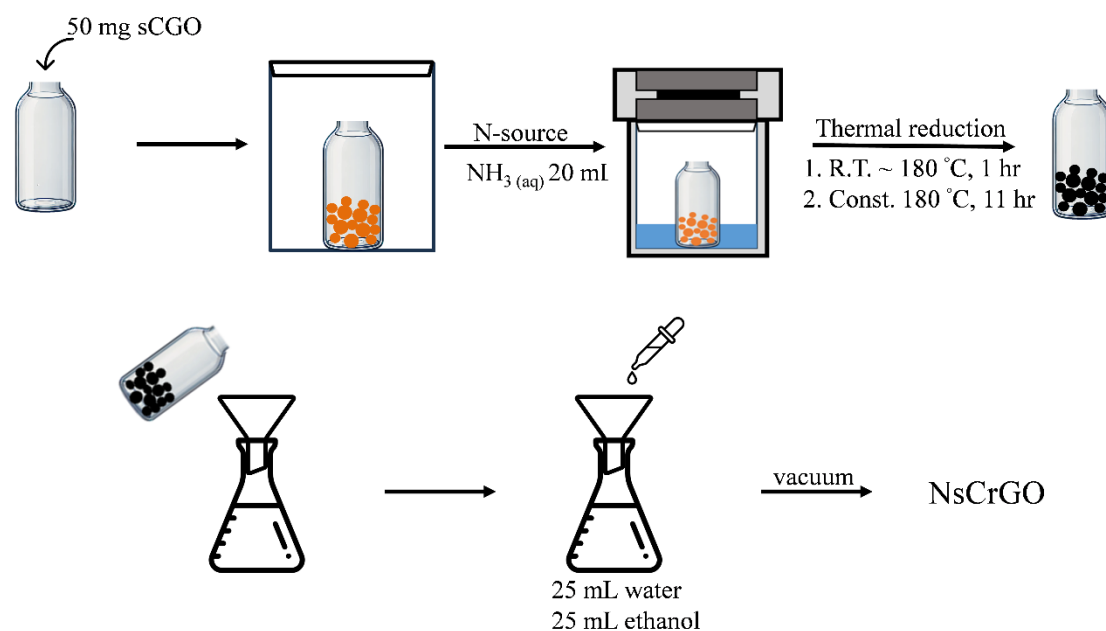


圖 2-4. 氮化三維皺褶石墨烯球合成步驟圖。

2.2.7 水熱法合成氟化皺褶還原氧化石墨烯 (Fluorinated Crumpled Reduced Graphene Oxide, FCrGO)

將 50 mg 的 CGO 放入樣品瓶中，然後將樣品瓶置於水熱反應鐵氟龍襯套內。向水熱反應PTFE襯套中加入 6.25 mL 的三氯三氟乙烷 (F113)，隨後將鐵氟龍襯套放入高壓釜中。使用六角扳手擰緊高壓釜，然後將其放入烘箱，設定烘箱從室溫加熱至 200°C，升溫過程持續 1 小時，並在 200°C 下保持 11 小時。反應完成後，依次使用去離子水和乙醇對樣品進行清洗。最後，使用真空系統 11 小時去除多餘溶劑，以獲得氟化皺褶還原氧化石墨烯 (FCrGO)。

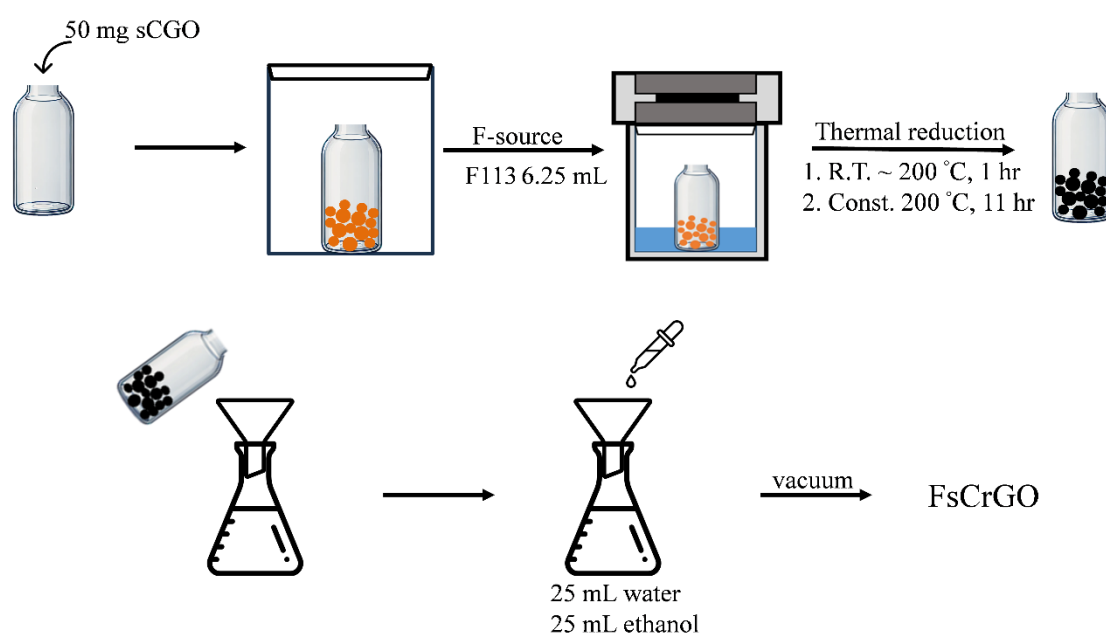


圖 2-5. 氟化三維皺褶石墨烯球合成步驟圖。

2.2.8 氮化三維皺褶石墨烯合成前的氧化石墨烯、尿素脫氣處理

準備 50 mg 的 sCGO 與 2.5 g 的尿素粉末，分別將 sCGO 與尿素粉末單獨裝入一個樣品瓶，用鋁箔紙封住樣品瓶瓶口並在鋁箔紙上戳洞。將準備好的樣品瓶放入真空烘箱，設定烘箱抽真空至 0 torr、溫度升溫至 100 °C 並在 100 °C 下持溫 3 小時。在脫氣結束後，將 sCGO 與尿素粉末轉移至充滿氮氣的手套箱中，然後將裝有 sCGO 的樣品瓶置於水熱反應襯套內，再向水熱反應襯套中倒入尿素粉末，隨後將襯套放入高壓釜中，接著將組裝好的水熱反應釜拿出手套箱並放入烘箱中，設定烘箱從室溫加熱至 180 °C，升溫過程持續 1 小時，並在 180 °C 下保持 11 小時。反應完成後，依次使用去離子水和乙醇對樣品進行清洗。最後，使用真空系統去除多餘溶劑，以獲得氮化皺褶還原氧化石墨烯 (NsCrGO)。

2.3 實驗鑑定方式

2.3.1 X光繞射分析儀 (X-ray diffraction, XRD)

儀器廠牌為 Bruker，型號為 D8 DISCOVER，委託國立成功大學貴儀中心進行鑑定。使用光源為銅 $K\alpha$ X射線，掃描間距為 0.05度， 2θ 量測範圍為 5度至 50°。樣品製備:將粉末樣品平鋪於樹脂載台上。

2.3.2 掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron microscope, SEM)

儀器廠牌為 Hitachi，型號為 SU8000，委託國立成功大學貴儀中心進行鑑定。使用加速電壓為 5keV，放大倍率為 100 至 100000 倍。樣品製備:在一片矽基版上貼上碳膠帶，接著使用鑷子將皺褶石墨烯球或氮化皺褶石墨烯球黏附於碳膠帶上，最後使用氣槍將多餘的樣品粉末吹離。

2.3.3 拉曼光譜儀 (Raman spectrometer)

儀器廠牌為 WITec，型號為 Alpha300R。使用的雷射光波長為 532 nm，光柵為 600 lines/mm，鏡頭倍率為 20 倍，波數範圍由 500 cm^{-1} 至 2000 cm^{-1} ，鑑定時，每 2 秒掃描一張光譜，每個樣品共累積 10 張圖譜。樣品製備:將樣品分散於乙醇中，配置濃度為 0.3 mg/mL 分散液，利用移液管將溶液滴在矽基板上，確認樣品佈滿於矽基板上，最後將試片放入 80°C 烘箱烘乾。

2.3.4 全反射傅立葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier-transform infrared spectroscopy attenuated total reflection, FT-IR)

儀器廠牌為 PerkinElmer，型號為 Spectrum Two，使用時，波數由 400 cm^{-1} 至 4000 cm^{-1} ，每個樣品累積掃描 16 次。樣品製備:將粉末樣品平鋪於鑽石平台上。

2.3.5 穿透式電子顯微鏡 (Transmission electron microscope, TEM)

儀器廠牌為 Tecnai，型號為 F20 G2，委託國立中山大學貴儀中心進行鑑定。使用加速電壓為 120 kV。樣品製備:將粉末樣品分散於乙醇中，配置濃度為 1 mg/mL 分散液，利用移液管將溶液滴在鍍碳銅網上，待銅網上的乙醇揮發

後，利用光學顯微鏡確認銅網上具足量樣品後，將銅網放入 80 °C 烘箱乾燥一天。

2.3.6 X光光電子能譜儀 (X-ray photoelectron spectrometer, XPS)

儀器廠牌為 Physical Electronics，型號為 PHI VersaProbe4，委託國立成功大學貴儀中心進行鑑定。使用光源為 Al K α X射線，動能量測範圍由 0 eV 至 1400 eV。樣品製備：剪裁銅膠帶並黏在矽基板上，接著將樣品平鋪黏附在銅膠帶上，再以氣槍將多餘樣品吹除。

2.3.7 元素分析儀 (Elemental analyzer, EA)

儀器廠牌為 Elementar，型號為 UNICUBE，委託國立成功大學貴儀中心進行鑑定。

2.3.8 熱重分析儀 (Thermogravimetric Analysis, TGA)

儀器廠牌為 Mettler-Toledo，型號為 2-HT，委託國立清華大學貴儀中心進行鑑定，量測在不同溫度區間，樣品的重量損失狀況。使用時，樣品放置在氮氣氣氛中，升溫速率為 10 °C/min，溫度量測範圍由室溫至 1100 °C。

第三章、研究結果

3.1 氮化三維皺褶還原氧化石墨烯鑑定

3.1.1 X光繞射分析儀 (X-ray diffraction, XRD)

首先使用 XRD 鑑定合成碳材料的晶相結構，探討其在皺褶處理前後的結構變化。如圖3-1所示，氧化石墨烯 (GO) 在 $2\theta = 9.84^\circ$ 有明顯的 (001) 繞射峰，對應的晶面間距為 0.9 nm ⁸³，這主要是由於石墨在氧化過程中，含氧官能基插入石墨層間，削弱了凡德瓦力，使層間距離顯著增加，與文獻描述之晶面間距數值相符³⁹。在還原氧化石墨烯 (rGO) 中，其峰值移至 $2\theta = 26.26^\circ$ ，對應於 (002) 晶面，利用布拉格定律計算出對應的晶面間距為 3.4 Å 。這一數值與理想石墨 (3.35 Å) 相近⁸⁴，顯示出在高溫還原過程中，氧化石墨烯的含氧官能基脫離，使得石墨烯層間的凡德瓦力增強，進而縮短層間距⁶²。對於氮化還原氧化石墨烯 (NrGO)，在 $2\theta = 26.05^\circ$ 處觀察到 (002) 峰，與 rGO ($2\theta = 26.26^\circ$) 相比略有偏移。這種微小的變化經過參考前述 GO 與 rGO 之間 2θ 值的偏移，推測可能歸因於氮融入石墨烯中，從而改變了層間距。此外，rGO 和 NrGO 中 (002) 峰的整體增寬表明受還原與氮化過程引入的結構空位與缺陷所致⁶³。

皺褶還原氧化石墨烯 (sCrGO) 的繞射圖沒有表現出明顯的峰，這可能是因為皺褶形態減少石墨烯層間的凡德瓦力作用，破壞了石墨烯層間的週期性堆疊，使得沒有出現堆疊峰的訊號^{25,27}。同樣，氮化皺褶石墨烯 (NsCrGO) 沒有顯示出明顯的繞射峰，這表明皺褶過程抑制了石墨烯有序層狀結構的形成⁶⁴。

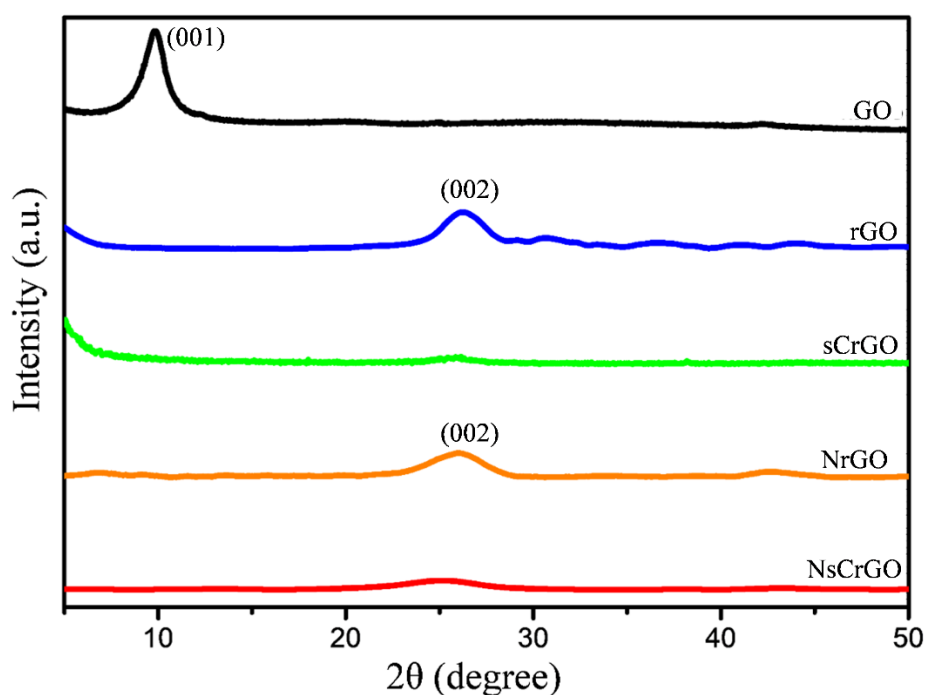


圖 3-1. GO、rGO、sCrGO、NrGO和NsCrGO樣品的XRD圖譜。

3.1.2 掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron microscope, SEM)

接著以 SEM 對 sCrGO 與 NsCrGO 的外觀結構及尺寸進行探討。如圖3-2 (a)所示，利用滾筒法合成的sCrGO，其形貌呈現出球形的三維結構，尺寸分佈約為 10-30 μm ，在將局部放大後，如圖 3-2 (b) 所示，可見其表面呈現皺褶且多孔的特徵，此特徵與先前文獻及學長姐研究結果一致^{27, 65}。類似地，在圖3-2 (c-d)中，NsCrGO表現出類似的結構，尺寸分佈約為 7-20 μm ，說明在氮化後，三維皺褶結構在很大程度上得以保留。這些結果表明，氣相水熱法能夠避免氮化過程中，sCGO 直接接觸液體，否則可能會導致 sCGO 的結構在液體中受到破壞，以 GO 的二維片狀形式重新分散在液體中⁶⁶。

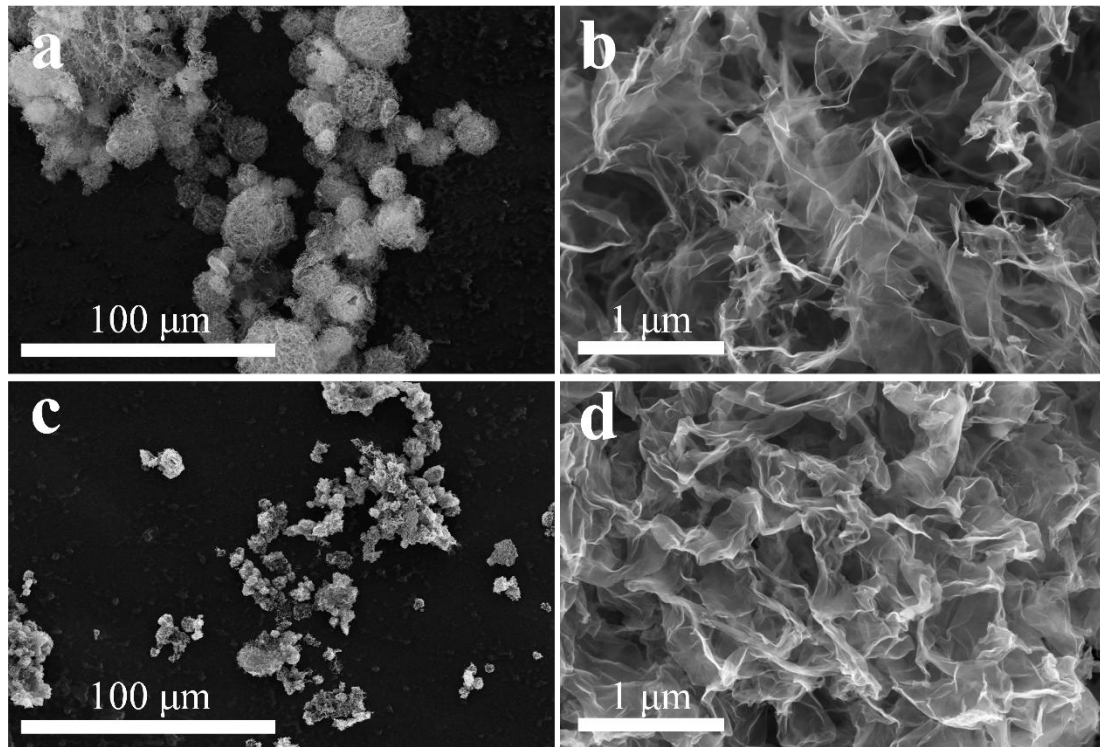


圖 3-2. (a) sCrGO 之 SEM 圖，及(b)放大3萬倍圖，(c) NsCrGO 之 SEM 圖，及(d)其放大3萬倍圖。

3.1.3 拉曼光譜儀 (Raman spectrometer)

在圖3-3中，sCrGO 與 NsCrGO 的拉曼圖譜均顯示出典型的 D band (1360 cm^{-1}) 與 G band (1580 cm^{-1})⁶⁷，D band 表示石墨烯結構上豐富的官能基團引起的結構缺陷，而 G band 則是與 sp^2 鍵結碳的平面內伸縮震動相關⁶⁸。此結果表明石墨烯的拉曼光譜特徵得到保留。此結果表明，氮化樣品的光譜與其未氮化對應物相比，並未出現明顯變化，顯示氮化處理並未顯著改變石墨烯骨架的缺陷密度。類似的觀察亦曾在石墨烯的氟化過程中報導過⁸⁶，當時光譜特徵僅有微小變化，被歸因於氧官能基的同步移除，從而維持了相對穩定的缺陷密度。

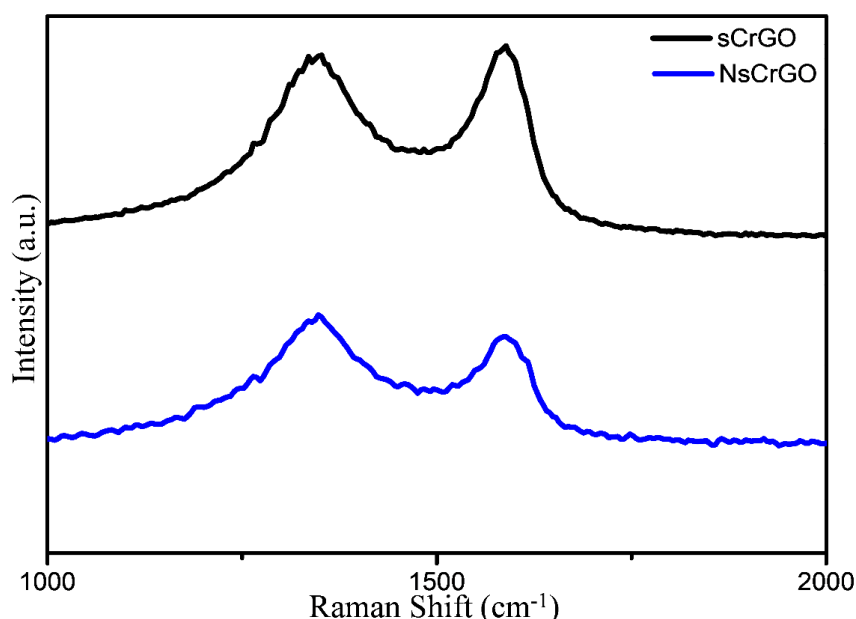


圖 3-3. sCrGO 與 NsCrGO 之拉曼圖譜。

3.1.4 全反射傅立葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier-transform infrared spectroscopy attenuated total reflection, FT-IR)

接者利用 FTIR 對 sCrGO 及 NsCrGO 進行表面官能基的比較，如圖 3-4 所示。首先，橘色區塊波數為 $3000-3600\text{ cm}^{-1}$ ，代表 O-H 基的伸縮振動；藍色區塊波數為 $1655-1794\text{ cm}^{-1}$ ，代表羰基中 C=O 的伸縮振動；綠色區塊波數為 $1510-1655\text{ cm}^{-1}$ ，代表石墨烯結構中 C=C 的伸縮振動；黃色區塊波數為 1375 cm^{-1} ，代表羧基中 C-O 的伸縮振動；粉紅色區塊波數為 $900-1250\text{ cm}^{-1}$ ，代表醚類的 C-O-C 伸縮振動⁷⁰；棕色區塊波數為 $3200-3400\text{ cm}^{-1}$ ，對應於 N-H 基的伸縮振動；紫色區塊波數為 1420 cm^{-1} ，代表 C-N 的伸縮振動；灰色區塊波數為 $1020-1250\text{ cm}^{-1}$ ，代表胺的 C-N 伸縮振動^{6, 9, 71-73}。

sCrGO 由於羧基的 C-O、O-H 基與羰基經過 600 度還原成為 CO 與 CO_2 進行脫附，因此在 sCrGO 的圖譜中僅觀察到石墨烯結構中 C=C 的伸縮振動 ($1510-1655\text{ cm}^{-1}$) 及代表醚類 ($900-1250\text{ cm}^{-1}$) 的訊號²⁷。

而在 NsCrGO 的圖譜中，雖然從氮化的反應機制推估，當進行氮化後，氧化石墨烯上的 O-H 與醚類的 C-O-C 這些含氧官能基將被氮取代，使得在 IR 圖譜中在 $3200-3400$ 及 $1020-1250\text{ cm}^{-1}$ 會出現 N-H 與 C-N 的振動訊號，但由於這兩個官能基 (N-H、C-N) 的訊號範圍與氧化石墨烯的 O-H、C-O-C 訊號範圍 ($3000-3600$ 、 $1020-1250\text{ cm}^{-1}$) 重疊^{6, 9, 71-73}，因此無法作為判斷氮化是否成功的一

項依據。相比於 GO 與 sCrGO，NsCrGO 在大約 1420 cm^{-1} 的位置有一根明顯的訊號，對應於 C-N 的振動訊號^{6,9,71-73}，因此可以視為判斷氮化合成成功的主要依據之一。

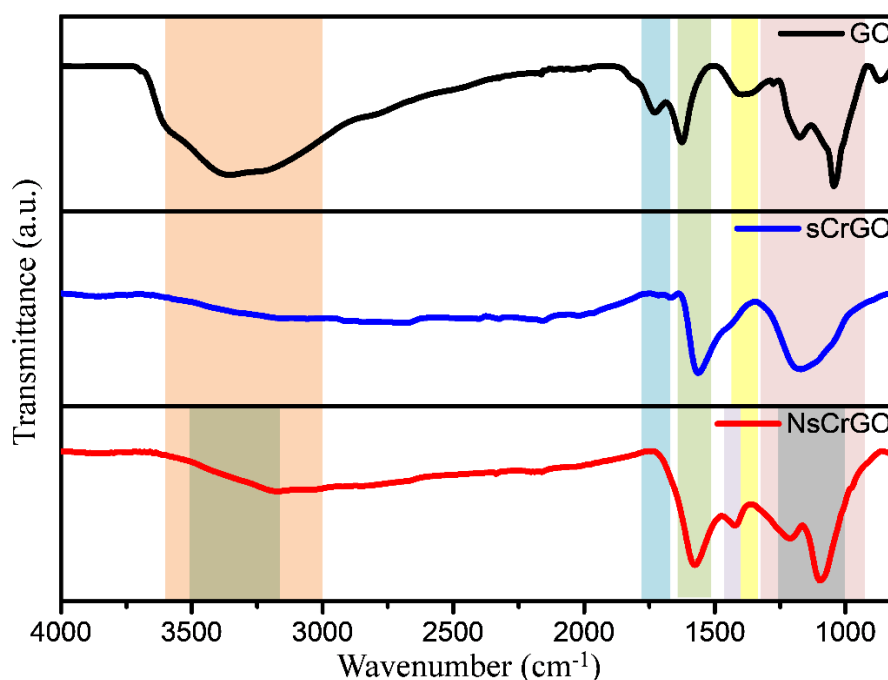


圖 3-4. GO、sCrGO 與 NsCrGO 之 IR 光譜圖。

3.1.5 穿透式電子顯微鏡 (Transmission electron microscope, TEM)

透過 TEM 與選區電子繞射 (SAED) 研究氮化皺褶石墨烯球的結構，如圖 3-5 所示。從 TEM 圖 3-5(a) 可以看出 NsCrGO 表現出明顯的皺褶球狀結構，具有大量的褶疊，這與先前冷凍乾燥處理後所觀察到的形貌一致⁷⁴。接著在圖 3-5(b) 中，其對應的 SAED 繞射圖顯示出皺褶石墨烯典型的衍射環，對應於 (002)、(100) 及 (110) 晶面，這與過往關於皺褶石墨烯球的研究結果一致⁷⁴。值得注意的是，(002) 繞射環的晶面間距值增大至約 $3.6 \pm 0.1\text{ Å}$ ⁷⁵，略大於先前文獻所報導的石墨烯層間距。此層間距的增加可能是由於氮化作用引起的石墨烯表面膨脹，使層間距進一步增大。最後，在圖 3-5(c-f)，從高角度暗場像穿透式掃描電子顯微鏡 (HAADF-STEM) 結合能量散布 X 射線譜 (EDS) 顯示，在單顆皺褶石墨烯球上，氮原子均勻分佈於表面，表明氣相氮化處理具有良好的均勻性。

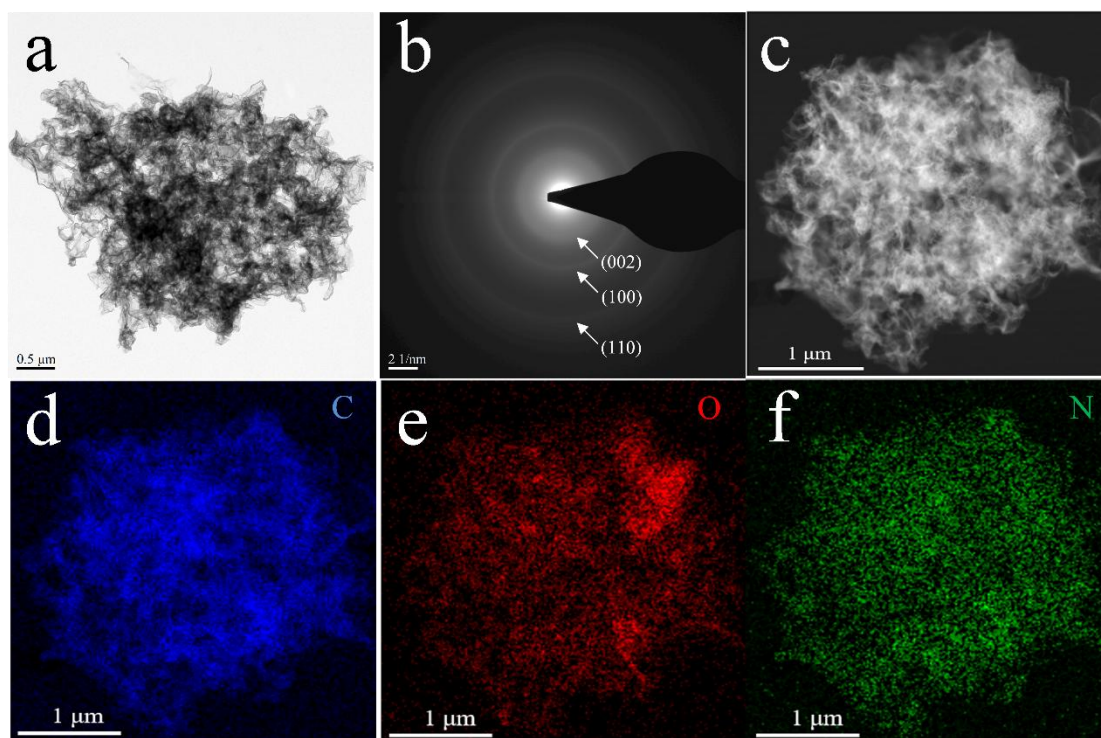


圖 3-5. NsCrGO 的結構與元素特徵 (a) 穿透式電子顯微鏡 (TEM) 圖顯示 NsCrGO 皺褶與褶疊的形貌，(b) 從圖 (a) 中脊狀區域選取的相應 SAED 圖，顯示出皺褶石墨烯典型的衍射環，屬於 (002)、(100) 及 (110) 晶面，(c) 單層 NsCrGO 的 HAADF-STEM 圖，(d-f) 碳、氧和氮元素的元素分析結果，分別顯示這三種元素在皺褶石墨烯結構上的均勻分佈。

3.1.6 X射線光電子光譜儀 (X-ray photoelectron spectrometer, XPS)

為了探討樣品表面的元素組成與氮的鍵結型態，對 sCrGO 與 NsCrGO 進行了 XPS 分析。如圖 3-6(a) 所示之全譜圖，sCrGO 主要包含碳 (C 1s，約 284.8 eV) 與氧 (O 1s，約 532.2 eV)，而在 NsCrGO 中則額外出現明顯的 N 1s 訊號 (約 400 eV)，顯示在合成過程中皺褶石墨烯成功進行氮化^{8, 60, 78}。根據 XPS 光譜計算出的 NsCrGO 原子組成顯示，其氮碳比 (N/C 比) 可高達約 0.24，明顯高於其他研究中氮化石墨烯結果⁶⁻¹⁰。

NsCrGO 樣品的高解析 N 1s 光譜 (圖 3-6(b)) 可解析為三個主要峰值，分別對應於吡啶型氮 (pyridinic N, 398.5 eV)、吡咯型氮 (pyrrolic N, 399.8 eV) 與石墨型氮 (graphitic N, 401.2 eV)。其中，吡啶型與吡咯型氮為主要成分，顯示氮原子主要摻雜於石墨烯邊緣，與先前文獻中以水熱或溶劑熱條件合成之氮摻雜碳材相似，這些研究普遍指出低至中等溫度條件有利於形成吡啶型與吡咯型氮，而非高溫下優先生成石墨型氮^{61, 77}。

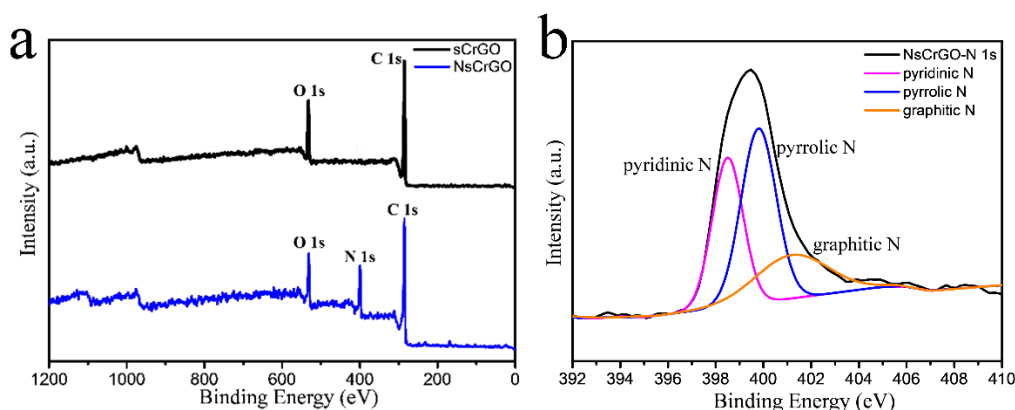


圖 3-6. (a) sCrGO與NsCrGO之XPS全譜圖，(b) NsCrGO之高解析N 1s光譜

3.1.7 熱重分析儀 (Thermogravimetric Analysis, TGA)

本研究以熱重分析比較皺褶石墨烯 (sCrGO) 與氮化皺褶石墨烯 (NsCrGO) 的熱穩定性。由圖 3-7 可見，sCrGO 的熱重曲線呈現典型還原型皺褶石墨烯的特徵¹¹⁰，室溫至約 100 °C 的質量下降 3.41 wt%，主要歸因於表面及層間吸附水的脫除¹⁰⁷。隨後在 100-200 °C 可觀察到小幅且平緩的質量損失 (1.96 wt%)，對應於少量殘留含氧官能基 (如羥基、環氧基) 以 CO 與 CO₂ 的方式脫除過程^{69, 106, 108}；由於還原程度較高，此區的失重幅度顯著低於先前昀佩學姊對於氧化石墨烯所描述的失重量²⁷。進一步在 200-750 °C，質量損失為 14.24 wt%，曲線呈現緩慢下降，主要來自羧基、羰基及醚基的熱裂解與脫附^{69, 106}。當溫度上升至 750-900 °C 時，曲線出現較為明顯的下降，質量損失為 16.79 wt%，為石墨烯表面的醚基分解造成^{69, 107, 109}；在 900 °C 以上，失重顯著增加，對應於碳骨架的熱裂解，最終在 1100 °C 仍保有約 30 wt% 的殘留量，顯示 sCrGO 在高溫下仍具有良好的結構完整性。

相比之下，NsCrGO 在 25-100 °C 的失重幅度與 sCrGO 相近，顯示兩者的初始含水量相當。然而在 100-300 °C，NsCrGO 的質量下降幅度顯著高於 sCrGO (5.76 wt%)，顯示其含有熱不穩定的接枝型含氮官能基 (modified-N)，於此區即開始分解脫除¹¹³。隨後在 300-600 °C，NsCrGO 仍呈現比 sCrGO 更大的持續失重，主要對應於邊緣位點與缺陷處的吡咯型氮 (pyrrolic-N) 及部分含氧官能基的分解¹¹¹⁻¹¹³；在 600-1000 °C 區間，質量進一步下降，與吡啶型氮 (pyridinic-N) 及部分吡咯型氮的熱裂解相符¹¹¹⁻¹¹³。高於 1000 °C 時，NsCrGO 的緩慢持續失重對應於石墨化氮 (graphitic-N) 與高穩定碳結構的脫除¹¹¹⁻¹¹³，而 sCrGO 的曲線則趨於平緩。整體而言，sCrGO 因缺陷密度低且官能基含量少，

在全溫區的質量下降幅度均低於 NsCrGO，最終殘留量亦顯著高於後者，顯示氮化處理雖增添反應性官能基，卻犧牲了部分熱穩定性。

接著利用 TGA 判斷 NsCrGO 結構中氮的存在形式為接枝型或摻雜型。根據文獻指出，若是氮以接枝的形式 (amine) 鍵結於石墨烯表面，其熱穩定性較低，通常於 100-300 °C 即會受熱脫除¹¹³；相對地，摻雜型氮 (如 pyridinic、pyrrolic、graphitic N) 具有較高的熱穩定性，需於大於 300 °C 才會開始分解¹¹¹⁻¹¹³。由 NsCrGO 曲線觀察可知，NsCrGO 在 100-300 °C 僅出現小幅度的質量損失 (失重約 5.76 wt%)，顯示於此溫度範圍內可熱脫除的接枝型含氮基團比例偏低。而在溫度在 300-1100 °C 時，NsCrGO 的 TGA 曲線才有顯著的隨著溫度的提高而下降 (失重約 80 wt%)，因此初步判定 NsCrGO 的結構主要由摻雜型氮為主要組成結構。

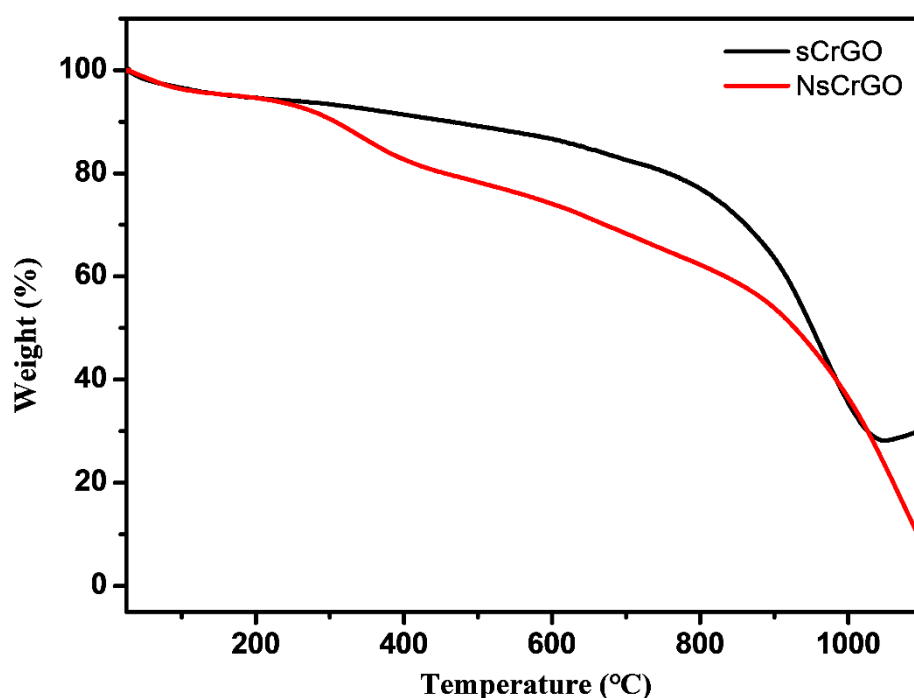


圖 3-7. 皺褶石墨烯及氮化皺褶石墨烯之熱重分析圖，實驗環境為氮氣環境。

3.2 探討不同反應合成參數對氮含量的影響

在水熱合成氮化石墨烯的過程中，反應條件的調控對於最終材料的性質有決定性的影響，例如反應溫度決定了反應的活化能是否能被克服，是驅動還原與氮化反應的核心條件；氮源的用量可視為影響反應分子碰撞機率的關鍵參數；強親核試劑在水熱條件下不僅可與氧化石墨烯發生酸鹼反應，還具備良好的配位能力，可使氮原子更穩定地嵌入碳結構中形成產物。因此在本章節將藉由對反應條件的調控，觀察是否能夠有效的調高氮化石墨烯的氮含量。

在本章節中，將以元素分析作為主要量測氮含量的方法。相較於常見的 X 射線光電子能譜 (XPS)，元素分析法 (EA) 在測定 NsCrGO 中的總氮含量方面具有更高的準確性。這是因為 XPS 屬於表面分析技術，其探測深度僅及樣品表層數奈米，因此所得數據主要反映表面氮元素的含量；相對地，元素分析能測定整體樣品的元素組成，更能全面真實地反映材料中的總氮含量。

雖然元素分析提供較為準確的氮含量資訊，但由於多數文獻仍以 XPS 作為氮含量的量測依據，為便於與其他研究進行比較，需將元素分析所得的重量百分比 (wt%) 轉換為原子百分比 (at%)，因此本文亦在表格中列出氮化程度 (N/C) 作為對照指標。

綜上所述，後續的氮含量量測將以元素分析為主要依據，XPS 則作為輔助鑑定方法。此外，每組反應條件皆進行三次重複實驗，並將所得數據計算平均值與標準差後呈現在表格中，以提升數據的可靠性與再現性。

3.2.1 不同反應溫度對NsCrGO氮含量的影響

為探討反應溫度對氮化石墨烯合成效果之影響，本小節研究在 140 °C 至 200 °C 範圍內進行水熱反應，並比較各溫度條件下所得產物的元素組成變化。進行不同反應溫度的設計，主要是基於化學反應動力學的考量，氧化石墨烯的含氧官能基在進行氮化反應時須克服一定的活化能，而較高的反應溫度可提供更多熱能，使含氧官能基具有足夠能量跨越能障，進而促進含氮官能基的形成。

實驗結果如表 3-1 所示，當反應溫度從 140 °C 升高至 200 °C 時，氮化石墨烯的氮碳比 (N/C) 變化並不顯著，在溫度為 180 °C 時達到飽和，N/C 值皆落在

0.13 至 0.16 之間，說明在此溫度範圍內氮原子的摻雜程度未有明顯提升。

根據 4.1 小節的理論計算，氮化石墨烯的理想最大 N/C 比約為 0.43，但本研究所得樣品的最高 N/C 僅約 0.16，顯著低於理論值。此現象可能與反應所提供的熱能尚不足以使所有種類的含氧官能基有效跨越活化能轉化為含氮官能基。在氮化反應過程需克服一定的反應活化能，而較高的反應溫度有助於提供足夠的能量促進反應進行。因此，儘管在 140 °C 至 200 °C 的溫度範圍中已觀察到微幅變化，若進一步提高反應溫度，有望促使原本較難反應的含氧官能基跨越能量障礙進行氮化反應，提高氮化效率並接近理論 N/C 比值。由於目前所使用的氮化合成方式為水熱法，高壓反應釜本身無法承受高於 200 °C 的溫度，因此目前僅在 140 °C 至 200 °C 的溫度下進行氮化反應，未來我將使用 CVD 的方式，在更高溫的環境中進行氮化石墨烯的合成，推測可以合成具有更高氮含量的氮化石墨烯。

表 3-1. 不同反應溫度下合成 NsCrGO，經元素分析所得各元素之占比。

Reaction Temperature	C (wt%)	O (wt%)	N (wt%)	N/C (at%)
140°C	73.17 ± 0.64	6.37 ± 0.45	11.10 ± 0.26	0.13 ± 0.01
160°C	72.51 ± 3.96	8.64 ± 0.39	12.01 ± 1.03	0.14 ± 0.01
180°C	72.71 ± 2.17	5.34 ± 1.34	13.15 ± 3.15	0.16 ± 0.02
190°C	74.95 ± 0.60	5.82 ± 1.50	13.19 ± 0.52	0.15 ± 0.02
200°C	67.57 ± 2.80	3.27 ± 1.55	12.32 ± 0.94	0.16 ± 0.01

(除反應溫度不同外，其他反應條件皆為反應時間: 12 小時；氮源: 氨水；GO 種類: commercial sCGO)

3.2.2 不同反應時間對NsCrGO氮含量的影響

接著探討反應時間對氮含量的影響，本研究選擇在固定反應溫度下，分別進行 6、12、18 及 24 小時的反應時間控制實驗。實驗結果如表 3-2 所示，各反應時間下所得樣品的氮碳比 (N/C) 變化並不顯著，N/C 介於 0.13-0.15，且顯示在 12 小時時 N/C 值即已趨近飽和，延長反應時間至 18 及 24 小時無明顯提升氮含量的趨勢。因此可推論，反應時間並非影響氮含量的主要因素。綜合考量先前的溫度變化實驗結果，反應溫度所提供的熱能是否足以克服活化能，才是影響氮化程度的關鍵。亦即，若欲提升氮化量，應優先考慮提高反應溫度，以協助反應物跨越能障並進一步促進含氮官能基的生成。

表 3-2. 不同反應時間下合成 NsCrGO，經元素分析所得各元素之占比。

Reaction Time	C (wt %)	O (wt %)	N (wt %)	N/C (at %)
6 hr	74.30 ± 3.45	5.04 ± 2.83	10.91 ± 1.46	0.13 ± 0.03
12 hr	72.71 ± 1.24	5.34 ± 1.34	13.15 ± 0.97	0.16 ± 0.02
18 hr	75.33 ± 2.64	10.88 ± 0.01	13.18 ± 2.25	0.15 ± 0.03
24 hr	75.17 ± 2.72	9.95 ± 1.58	13.38 ± 0.39	0.15 ± 0.01

(除反應時間不同外，其他反應條件皆為反應溫度: 180 度；氮源: 氨水；GO種類: commercial sCGO)

3.2.3 不同氨水使用量對NsCrGO氮含量的影響

接續探討氮源濃度對氮化程度的影響，本實驗選擇加入不同比例的氨水量作為反應參數進行變化，分別為 2.5、5、10 與 20 mL。設定不同比例氨水的目的在於提高反應過程中氮分子與氧化石墨烯表面活性位點的碰撞機率，理論上應有助於提升氮化量。然而，從實驗結果 (表 3-3) 可見，樣品的 N/C 值並未隨氨水用量明顯上升，N/C 值在加入 5 至 10 mL 氨水時即達到飽和 (0.16)，而當氨水進一步增加至 20 mL 時，N/C 反而略降至 0.14，可能與飽和或副反應有關。

此結果說明，氨水量增加至一定程度後，對於提升氮含量的效果有限，碰撞機率並非影響氮化程度的主導因素。可能原因包括反應體系的飽和、過量氨水造成的局部反應抑制，顯示反應效率更多地受到溫度 (即是否提供足夠能量跨越活化能) 的控制。因此，在設計氮化條件時，單純增加氨水用量未必能有效提高氮含量，應優先考慮提升反應溫度以促進氮源參與反應。

表 3-3. 使用不同氨水量下合成 NsCrGO，經元素分析所得各元素之占比。

Amount of NH ₃ solution	C (wt %)	O (wt %)	N (wt %)	N/C (at %)
2.5 mL	72.88 ± 0.80	6.54 ± 0.20	12.94 ± 0.65	0.15 ± 0.01
5 mL	71.98 ± 0.31	6.29 ± 2.96	13.65 ± 2.79	0.16 ± 0.03
10 mL	72.71 ± 1.24	5.34 ± 1.34	13.15 ± 0.97	0.16 ± 0.02
20 mL	74.11 ± 0.85	5.44 ± 2.30	11.75 ± 1.81	0.14 ± 0.02

(除氨水使用量不同外，其他反應條件皆為反應時間: 12 小時；反應溫度: 180 度；氮源: 氨水；GO種類: commercial sCGO)

3.2.4 具不同氧化程度的氧化皺褶石墨烯對NsCrGO氮含量的影響

最後為探討氧化石墨烯之氧化程度對氮元素摻雜之影響，本小節使用不同氧化程度的皺褶氧化石墨烯作為前驅物，並以水熱法進行氮化反應。根據氮化的反應機制，氫氧基 (OH) 與環氧基 (epoxide) 為主要可被氮原子取代的含氧官能基^{15-18, 52-53}，因此推測氧化程度越高，即表面含有更多 OH 與 epoxide 官能基，將有助於提升氮的摻雜量。

元素分析結果，如表 3-4，驗證了此一假設。當使用高氧化程度的三倍皺褶氧化石墨烯 (3xsCGO) 作為前驅物時，所得樣品的氮含量平均達 16.45 wt%，原子比 (N/C) 為 0.24 at%，明顯高於使用市售 sCGO 及 1xsCGO 所得樣品的 N/C 比值 (0.16 at% 與 0.15 at%)。這顯示前驅物中較高的含氧量可提供更多反應位點，以促進氮化的進行。本研究亦使用 XPS 作為輔助驗證方式，如表 3-5 所示。由高氧化程度的氧化石墨烯 (3xsCGO) 所合成之 NsCrGO，其氮原子百分比範圍為 14.5 at% 至 18.3 at%，平均為 16.13 at% (表中棕色區域)，顯著高於由市售 sCGO 所合成樣品之平均氮含量 (11.8 at%) 以及使用 1xsCGO 所合成樣品之平均氮含量 (10.2 at%)。

值得注意的是，本研究所達到的最高氮含量為 18.3 at%，已高於大多數過去文獻中報導的氮摻雜石墨烯材料，顯示本方法在氮摻雜方面具有良好的潛力。綜合以上結果可確認，氧化程度較高的氧化石墨烯確實有助於提升氮的摻雜量，而且 OH 與 epoxide 為氮化反應的主要反應位點。

表 3-4. 使用不同氧化程度之皺褶氧化石墨烯合成 NsCrGO，經元素分析所得各元素之占比。

GO	C (wt%)	O (wt%)	N (wt%)	N/C (at%)
Commercial sCGO	72.71 ± 1.24	5.34 ± 1.34	13.15 ± 0.97	0.16 ± 0.02
1xsCGO	72.08 ± 0.24	6.60 ± 0.12	12.57 ± 0.18	0.15 ± 0.01
3xsCGO	59.45 ± 3.93	10.55 ± 2.66	16.45 ± 1.10	0.24 ± 0.02

(除氧化石墨烯種類不同外，其他反應條件皆為反應時間: 12 小時；反應溫度: 180 度；氮源: 氨水)

表 3-5. 使用不同氧化程度之皺褶氧化石墨烯合成 NsCrGO，經 XPS 所得各元素之占比。

GO	C (at%)	O (at%)	N (at%)	N/C (at%)
Commercial sCGO	81.4	7.4	11.2	0.14
	80.6	6.8	12.6	0.15
	80.8	7.4	11.7	0.14
	80.9 ± 0.3	7.2 ± 0.3	11.8 ± 0.6	0.14 ± 0.01
1xsCGO	72.88	16.35	10.77	0.15
	81.8	9.6	9.2	0.11
	81.1	8.4	10.5	0.13
	78.5 ± 4.1	11.4 ± 3.5	10.2 ± 0.7	0.13 ± 0.02
3xsCGO	70.0	11.7	18.3	0.26
	74.0	10.4	15.6	0.21
	77.5	8.0	14.5	0.19
	73.83 ± 3.06	10.03 ± 1.53	16.13 ± 1.60	0.22 ± 0.03

(除氧化石墨烯種類不同外，其他反應條件皆為反應時間: 12 小時；反應溫度: 180 度；氮源: 氨水)

3.2.5 強親核試劑對NsCrGO氮含量的影響

本小節探討不同親核性氮源對氮化效率的影響，本實驗選用氨 (NH_3)、乙二胺 (EDA) 與甲胺 (CH_3NH_2) 作為氮源進行比較。選擇強親核試劑的設計邏輯在於：含有甲基與胺基官能團的分子可藉由甲基提供推電子效應，進一步提升胺基的電子密度，使其具備更強的親核性與配位能力。如此一來，氮源應可更有效地與氧化石墨烯表面電子缺陷處反應，進一步提升氮化效率。

然而，從實驗數據觀察可知 (表 3-6)，氨作為氮源所得到的 N/C 值最高 (0.24)，而 EDA 與 CH_3NH_2 所對應的 N/C 值分別為 0.20 與 0.14，呈現明顯下降的趨勢，與理論預期相左。此結果顯示，配位能力並非主導氮含量變化的關鍵因素。推測可能原因如下：

首先，EDA 與 CH_3NH_2 分子相較於 NH_3 更為龐大，其空間構型可能導致立體障礙，使其較難進入皺摺石墨烯結構中的微孔隙與缺陷位點進行有效反應，降低了氮原子成功嵌入的機率。其次，於完成氮化反應後，我收集水熱反應杯中殘留的溶液時觀察到，如圖 3-8 所示，原本透明無色的 EDA 溶液轉為橘色，而 CH_3NH_2 溶液則變為棕色。此現象可能源於氮源與氧化石墨烯表面官能基 (如羧基、羥基、酮基) 於高溫下發生縮合或氧化反應，生成具共軛結構的有機副產物，例如希夫鹼 (Schiff base) 或氮雜環化合物，導致溶液顏色加深⁹²⁻⁹³。此外，由於硝酸根 (NO_3^-) 與亞硝酸根 (NO_2^-) 等氮氧化物在水中通常呈無色或僅帶淡黃色，因此推測此變色情形並非由 NO_x 類副產物所導致。因此，本研究推測該變色並非來自 NO_x 的生成，而可能與氮源參與的副反應有關，進而降低氮原子直接取代氧或成功摻雜至石墨烯骨架中。

因此，雖然強親核試劑在理論上具有更高的反應潛力，但實際上因空間障礙與副反應影響，導致其氮化能力不如小分子氨，未必適合作為提高氮化比例的最佳氮源。

表 3-6. 使用強親核試劑(乙二胺及甲胺)作為氮源合成 NsCrGO，經元素分析所得各元素之占比。

N-source	C (wt%)	O (wt%)	N (wt%)	N/C (at%)
NH ₃	59.45 ± 3.93	10.55 ± 2.66	16.45 ± 1.10	0.24 ± 0.02
EDA	60.90 ± 1.25	6.06 ± 1.50	14.08 ± 0.25	0.20 ± 0.01
CH ₃ NH ₂	62.03 ± 0.85	6.12 ± 0.54	9.99 ± 0.82	0.14 ± 0.01

(除氮源種類不同外，其他反應條件皆為反應時間: 12 小時；反應溫度: 180 度；GO種類: 3xsCGO)

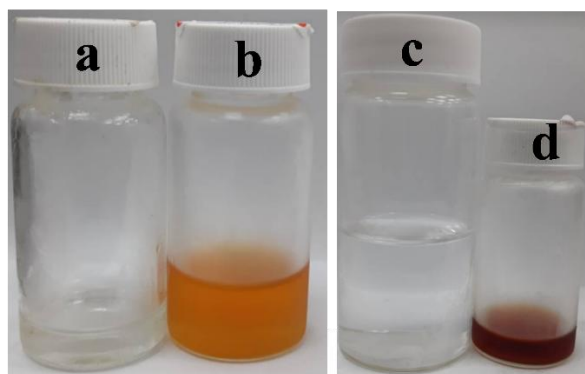


圖 3-8. 使用不同強親核試劑(乙二胺及甲胺)作為氮源合成 NsCrGO，反應結束收集到之溶液。編號 a 為反應前的乙二胺溶液，呈現透明無色。編號 b 為乙二胺溶液反應後收集得到的剩餘溶液，呈現橘色；編號 c 為反應前的甲胺溶液，呈現透明無色。編號 d 為甲胺溶液反應後收集得到的剩餘溶液，呈現棕色。

3.3 探討氮含量是否會因為水的競爭而下降

為探討水熱合成環境中水分的存在是否會對氮源與氧化石墨烯之間的氮化反應產生競爭或協同效應，首先針對同樣使用尿素 (urea) 作為氮源的情況下，比較在「未除氣 (without de-gas)」與「預先除氣 (with de-gas)」兩種條件下進行氮化合成實驗。結果顯示 (表 3-7)，在未除氣條件下，其 N/C 原子比為 0.22，而經過預先除氣處理後則下降至 0.14。此現象顯示水分的存在有助於氮原子的引入，推測可能原因為水在反應中扮演質子來源 (proton source) 的角色，促進如圖 1-1 所示的官能基反應機制進行。根據機制圖所示，氧化石墨烯表面常見的羧酸與環氧基能與氨基反應，生成醯胺或胺類結構。在這些反應中，水可作為質子提供者，協助質子轉移 (proton transfer) 或穩定中間體的形成，進而降低活化能並促進醯胺化 (amidation) 或環氧官能基的開環反應。水的存在不僅未對反應產生抑制作用，反而透過提供質子提升氮源與氧化石墨烯間的反應效率。

接著進一步探討水在氮化反應中的角色，本實驗採用與上一段落「未除氣」實驗相同質量的尿素粉末作為氮源，分別以尿素粉末與尿素水溶液 (配置於 10 mL 水中) 的形式進行比較。由表 3-8 結果可知，使用尿素粉末時，其氮含量為 15.42 wt%，對應之 N/C 原子比為 0.22；而在使用尿素水溶液時，氮含量明顯下降至 8.65 wt%，N/C 原子比亦下降至 0.12，顯示當反應系統中水分量明顯增加時，氮化程度將受到抑制。

此結果與前一組實驗 (表 3-7) 的結果形成對比，說明水分對於氮化反應的影響存在最佳範圍。在少量水存在時，水可作為質子提供者 (proton source)，促進羧酸或環氧基與氨基之間的反應。然而當反應環境中水含量過多時，在 180 °C 的水熱環境下，水仍以 H₂O 分子形式存在，並不會裂解生成新的含氧官能基。此時過量的水分，可能會造成氮源與氧化石墨烯碰撞的機率減小，降低氮化反應的機會。

表 3-7. 使用預除氣合成 NsCrGO，探討水的存在是否會導致在反應時水與氮相互競爭與氧化石墨烯反應，合成完經元素分析所得各元素之占比。

Condition	C (wt%)	O (wt%)	N (wt%)	N/C (at%)
Without de-gas	59.60 ± 4.32	12.28 ± 0.57	15.42 ± 1.78	0.22 ± 0.04
With de-gas	67.88 ± 0.15	4.42 ± 1.22	11.12 ± 0.15	0.14 ± 0.01

(除是否除氣外，其他反應條件皆為反應時間: 12 小時；反應溫度: 180 度；氮源: 尿素粉末；GO 種類: 3xsCGO)

表 3-8. 使用尿素溶液與尿素粉末的氮源合成 NsCrGO ，探討水的存在是否會導致在反應時水與氮相互競爭與氧化石墨烯反應，合成完經元素分析所得各元素之占比。

N-source	C (wt%)	O (wt%)	N (wt%)	N/C (at%)
Urea powder	59.60 ± 4.32	12.28 ± 0.57	15.42 ± 1.78	0.22 ± 0.04
Urea solution	60.68 ± 0.12	9.03 ± 2.48	8.65 ± 0.14	0.12 ± 0.01

(除改變尿素是否為水溶液外，其他反應條件皆為反應時間: 12 小時；反應溫度: 180 度；GO 種類: 3xsCGO)

3.4 氧化皺褶石墨烯結構對於氮化反應的影響

為了解氧化石墨烯前驅物結構對於氮化反應的影響，因為一般認為，三維結構相較於二維平坦結構具有更高的比表面積²⁷，理論上能提供更多的反應活性位點進行氮化反應。表 3-9 為使用市售二維氧化石墨烯 (commercial GO) 與市售三維皺褶氧化石墨烯 (commercial sCGO) 所合成之樣品；而表 3-10 則為使用三倍氧化程度的二維氧化石墨烯 (3xGO) 與三倍氧化程度的三維皺褶氧化石墨烯 (3xsCGO) 所合成之樣品。結果如表 3-9 與表 3-10 所示，二維與三維結構所得到的氮碳比 (N/C) 皆相近，並無顯著差異。在表 3-9 中，commercial GO 與 commercial sCGO 所得的 N/C 皆為 0.16；而在表 3-10 中，3xGO 與 3xsCGO 的 N/C 則分別為 0.21 與 0.24，雖然在三倍氧化程度的樣品中 3D 結構的 N/C 略高於 2D 結構，但整體變化幅度不明顯。

此結果顯示，在目前的合成條件下，即使三維結構具有較高表面積，其氮化能力並未明顯優於二維結構，顯示比表面積的提升對氮化反應的影響有限。這可能是因為不同種類的含氧官能基，其反應活性與所需能障不同，部分含氧官能基如環氧基與羥基可能已能在目前設定的反應溫度 (約 180-200 °C) 下參與氮化反應，而其他較穩定或能障較高的含氧官能基則可能需要更高的溫度才能參與氮化反應。因此，比表面積所提供的反應位點並未完全發揮其潛力，導致 2D 與 3D 結構在氮化程度上的差異不明顯。

綜合上述分析可推測，反應溫度是影響氮含量的關鍵因素，而非單純的比表面積大小。未來若能提高反應溫度，可能更能顯現三維皺褶結構所帶來的優勢，進一步提升氮化能力。

表 3-9. 使用不同結構的市售氧化石墨烯合成 NsCrGO，探討氧化石墨烯的結構對於氮化的影響，合成完經元素分析所得各元素之占比。

Commercial GO/sCGO	C (wt %)	O (wt %)	N (wt %)	N/C (at %)
Commercial GO (2D)	76.43 ± 2.02	6.18 ± 1.86	13.73 ± 0.41	0.16 ± 0.01
commercial sCGO (3D)	72.71 ± 1.24	5.34 ± 1.34	13.15 ± 0.97	0.16 ± 0.02

(除改變石墨烯結構外，其他反應條件皆為反應時間: 12 小時；反應溫度: 180 度；氮源: 氨水)

表 3-10. 使用不同結構的三倍氧化石墨烯合成 NsCrGO，探討氧化石墨烯的結構對於氮化的影響，合成完經元素分析所得各元素之占比。

3x GO/sCGO	C (wt %)	O (wt %)	N (wt %)	N/C (at %)
3xGO (2D)	64.65 ± 1.68	8.34 ± 0.63	15.80 ± 1.65	0.21 ± 0.03
3xsCGO (3D)	59.45 ± 3.93	10.55 ± 2.66	16.45 ± 1.10	0.24 ± 0.02

(除改變石墨烯結構外，其他反應條件皆為反應時間: 12 小時；反應溫度: 180 度；氮源: 氨水)

3.5 不同濃度的三維皺褶氧化石墨烯起始物對氮含量的影響

為了探討不同濃度的皺褶氧化石墨烯對氮化反應的影響，一般認為，高濃度的皺褶氧化石墨烯在單顆顆粒中可能包含更多的氧化石墨烯片層，這些片層之間可能因凡得瓦力而產生堆疊現象，進而導致其整體比表面積降低。比表面積的降低可能影響反應活性位點的數量，進而影響氮化反應的程度。因此，本小節將針對不同濃度的皺褶氧化石墨烯進行氮化實驗，藉此探討皺褶氧化石墨烯濃度變化對氮化行為的影響。

由於先前使用滾筒法合成 sCGO 時，原有之噴霧器受限於僅能處理濃度最高為 8 mg/mL 的 GO 溶液，無法應用於更高濃度條件下的合成需求。因此，為突破此一限制，本實驗室特別訂製具備高濃度噴霧能力之新型噴霧器，有效解決高濃度 GO 溶液無法順利噴出的技術問題。因此，本小節將首先探討在相同濃度 GO 溶液條件下，分別採用滾筒法之原噴霧器與新型噴霧器進行皺褶氧化石墨烯的合成，藉此觀察不同噴霧器對於皺褶氧化石墨烯結構與尺寸之可能影響。隨後，進一步進行氮化實驗，以探討不同濃度皺褶氧化石墨烯對氮化效果之影響。

3.5.1 新噴頭合成的HLCGO鑑定

由於需要先確定使用原噴霧器與新型噴霧器所合成之兩種皺褶氧化石墨烯的基本特性相同，因此使用原噴霧器與新型噴霧器合成兩種類相同濃度 (5 mg/mL) 的皺褶氧化石墨烯後，先以 SEM 及振實密度進行基本鑑定。

首先，在 SEM 圖中，如圖 3-9 所示。圖 a 與圖 b 為先前使用滾筒法合成之皺褶氧化石墨烯球，如先前所述，其形貌呈現出球形的三維結構，且可見其表面呈現皺褶、多孔的特徵^{27,65}。圖 c 與圖 d 為使用新噴頭合成之皺褶氧化石墨烯球，相較於使用滾筒法，可以觀察到其形貌及表面特徵相似，皆具有三維皺褶球狀結構。接著在振實密度測試中，如表 3-11 所示，從結果中，可以瞭解到兩種方法合成之皺褶氧化石墨烯球具有相同的密度，且此密度與先前學長姐的研究結果相近。從上述 SEM (圖 3-9) 及振實密度 (表 3-11) 的結果，我們可以推測使用新噴頭所合成的皺褶氧化石墨烯球具有與滾筒法相同的物理特性。

在確認使用新噴頭所合成的皺褶氧化石墨烯球具有與滾筒法相同的物理特

性後，接著將兩種皺褶氧化石墨烯球進行氮化反應，結果如表 3-12 所示。使用原噴霧器製備的 sCGO (標註為 sCGO (Roller)) 與使用新型噴霧器製備的 HLCGO (標註為 HLCGO (New sprayer)) 在氮化後的元素分析結果顯示，N/C 值分別為 0.16 與 0.15，兩者差異極小，並無顯著變化。因此可以推論，在目前設定的反應條件下 (如反應溫度與時間固定)，不同噴霧器合成的氧化石墨烯對最終氮化能力的影響不明顯。

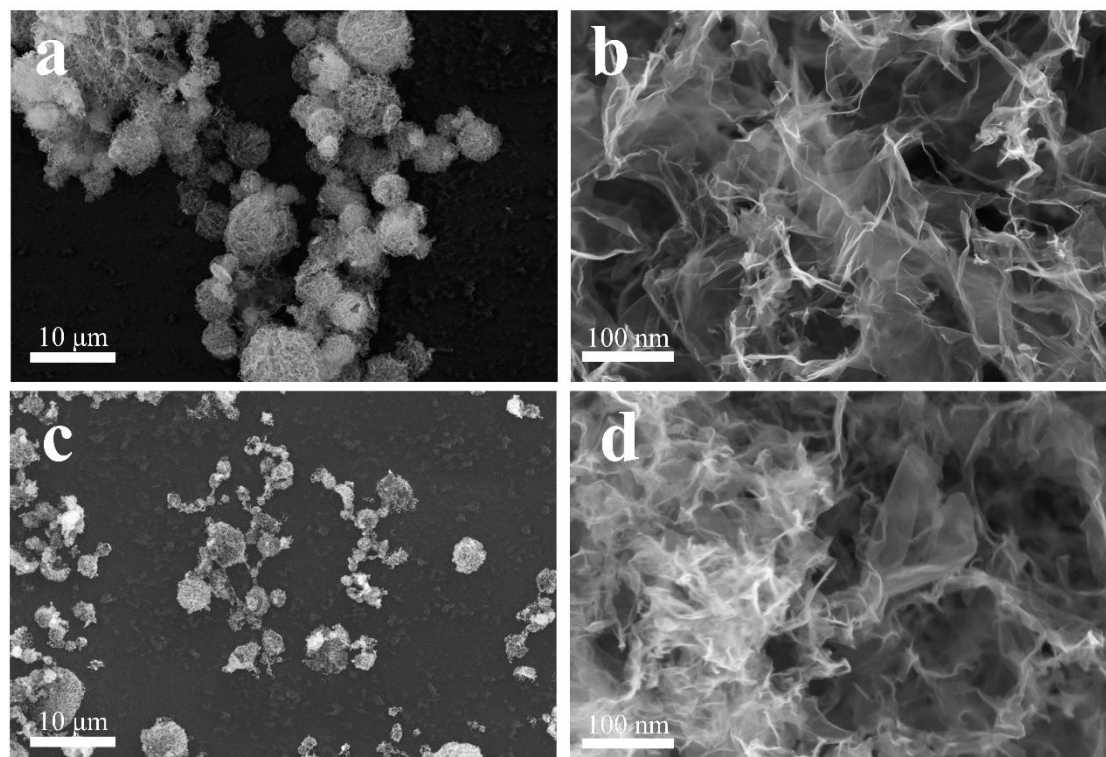


圖 3-9. 滾筒法合成皺褶氧化石墨烯 (a) SEM 圖，及(b)放大3萬倍圖，新噴頭合成皺褶氧化石墨烯 (c) SEM 圖，及(b)放大3萬倍圖。

表 3-11. 使用滾筒法及新噴頭合成皺褶氧化石墨烯的振實密度

Synthesis method	Tap density (mg/mL)
Roller	1.11 ± 0.04
New sprayer	1.60 ± 0.03

表 3-12. 使用不同方法合成的 sCGO 合成 NsCrGO，探討不同 sCGO 的合成法對於氮化的影響，合成完經 EA 所得各元素之占比。

Synthesis Method	C (wt%)	O (wt%)	N (wt%)	N/C (at%)
sCGO (Roller)	72.71 ± 1.24	5.34 ± 1.34	13.15 ± 0.97	0.16 ± 0.02
HLCGO (New sprayer)	77.33 ± 2.54	6.88 ± 3.32	12.92 ± 0.61	0.15 ± 0.01

(除改變合成皺褶石墨烯的製程外，其他反應條件皆為反應時間: 12 小時；反應溫度: 180 度；氮源: 氨水)

3.5.2 以不同濃度之HLCGO前驅物合成NsCrGO

在確認使用新型噴霧器所合成之皺褶氧化石墨烯球具備與傳統滾筒法相近的物理特性與氮化能力後，本小節進一步探討皺褶氧化石墨烯濃度對氮化反應的影響。實驗中選用兩種不同濃度 (5 mg/mL 與 10 mg/mL) 的皺褶氧化石墨烯，進行相同條件下的水熱氮摻雜反應，其元素分析結果如表 3-13 所示。

原先預期較高濃度的皺褶氧化石墨烯球因內部包含更多的石墨烯片層，可能會因為堆疊造成比表面積下降，進而降低氮化程度。然而，實驗結果顯示兩者所得產物之 N/C 值皆為 0.15，並無明顯差異。此結果顯示，在本實驗設定的條件下，皺褶氧化石墨烯的濃度變化對氮化能力並無顯著影響。推測原因可能與前述結果一致，即在本研究使用的較低反應溫度下 (如 180-200 °C)，比表面積對氮化程度的貢獻有限。未來可進一步藉由提高反應溫度，探討比表面積是否在高能環境下對氮化效果產生更明顯的影響。

此外，由於僅比較 5 mg/mL 與 10 mg/mL 兩種濃度的皺褶氧化石墨烯，無法確定使用更高濃度的皺褶氧化石墨烯進行氮化，比表面積對氮化程度的貢獻是否依然有限，因此後續將利用 15 mg/mL 的皺褶氧化石墨烯進行氮化反應得到趨勢。

表 3-13. 使用不同濃度的 sCGO 合成 NsCrGO，探討 sCGO 的濃度對於氮化的影響，合成完經 EA 所得各元素之占比。

Concentration	C (wt%)	O (wt%)	N (wt%)	N/C (at%)
5 mg/mL	77.33 ± 2.54	6.88 ± 3.32	12.92 ± 0.61	0.15 ± 0.01
10 mg/mL	74.93 ± 0.12	5.53 ± 0.11	13.26 ± 0.5	0.15 ± 0.01

(除改變合成皺褶石墨烯的製程外，其他反應條件皆為反應時間: 12 小時；反應溫度: 180 度；氮源: 氨水)

第四章、研究結果討論

4.1 探討預鹵化對後續氮化合成的影響

從先前第 3.2.5 節的研究我們可以瞭解到，能夠利用氧化石墨烯的氧化程度調控氮化石墨烯的氮含量及氮化程度，且氮含量能夠維持在大約 16.13 at%，最高甚至可達 18.3 at%。雖然此數值遠高於目前多數文獻的氮含量 (5-10 at%)，但若想將氮含量及氮化程度更進一步的提高到接近 1.2.5 節所預估的理論最高值 $N/C=0.43$ ，雖然推測使用更高氧化程度的氧化石墨烯進行氮化反應或許能夠達到此目標，但在合成更高氧化程度的氧化石墨烯的過程中可能會因為需要使用更多的氧化劑使得反應更為劇烈，造成實驗上的危險。或許藉助其他反應機制能夠協助達到此目標。

因此，氟化石墨烯被提出作為一種更有效的氮摻雜策略。透過氟化預處理，能在石墨烯中同時導入 C-F 鍵與結構缺陷，為後續摻雜提供更高的反應性與靈活性。根據不同的氮化條件，該策略可實現多種不同的摻雜機制。

在 Michal Otyepka 團隊的研究中，氟化石墨烯 (FG) 與氨基鈉 (NaNH_2) 於 DMF 或乙腈等溶劑中、在 70 - 130 °C 溫和條件下反應，進行氮摻雜⁷⁷。其反應機構屬於芳香族親核取代反應，這是一種經典有機反應，如圖 4-1 所示 (詳細反應機制如圖 4-2 所示)。當芳香環上碳原子連接有強拉電子基團 (如氟) 時，其電子雲密度下降，使之更容易受到強親核試劑 (如 NH_2^-) 攻擊，進而取代原本的離去基 (F^-)，形成 C-N 鍵。在 FG 結構中，C-F 鍵的碳原子帶有高度正電，為 NH_2^- 的理想攻擊目標，並可於缺陷位置穩定形成吡啶型或吡咯型氮結構⁵³。

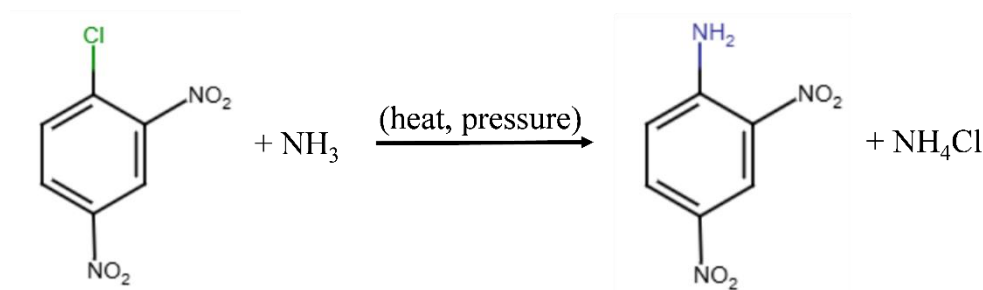


圖 4-1. 芳香族親核取代反應示意圖⁷⁶。

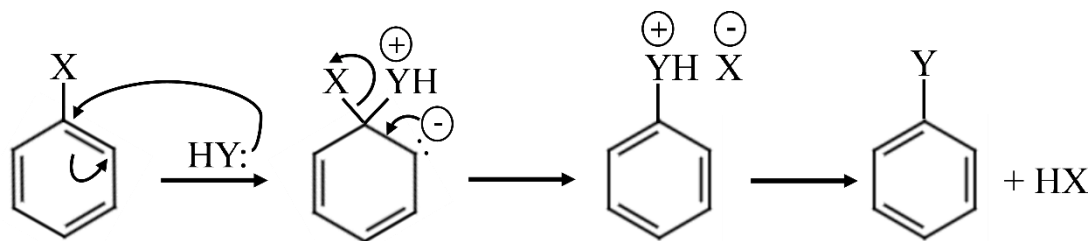


圖 4-2. 芳香族親核取代反應過程示意圖⁷⁶。

相比之下，Du 團隊採用的是一種高溫熱處理的「超高摻雜 (superdoping)」方法。氟化石墨烯經氮氣環境於 500 - 800 °C 進行熱退火，產生大量 C-F 鍵熱解與碳原子流失，進一步形成空缺。此時氮氣會分解為活性氮物種 (NH₂/N 或原子氮物種)，並與空缺反應，實現氮的嵌入。此機制屬於自由基型與缺陷修補型機制，不同於經典有機反應，而是由熱動力與材料重建所驅動，最終實現高達 29.82 at.% 的氮摻雜量⁷⁸。

綜上所述，儘管預鹵化後進行氮化反應的兩種方法在反應機制上存在明顯差異，其一為有機反應中的芳香族親核取代反應機制，另一者則為高溫下的自由基驅動與缺陷修補機制。但兩者皆充分證明，預鹵化處理再進行氮化能有效提升石墨烯材料的氮含量與氮化程度。因此，能夠推測：若以三倍氧化皺褶石墨烯球作為前驅體，先進行鹵化處理後再實施氮化反應，將可同時結合其本身所富含的大量含氧官能基與高度皺褶結構所提供的表面活性位，並引入如文獻中所述的芳香族親核取代反應機制或自由基缺陷修補機制，預期將能顯著提升氮化後材料的氮含量與氮化程度，甚至可能超越目前文獻報導之最高值。

在進行皺褶氧化石墨烯的預鹵化處理時，本研究採用水熱法進行氟化合成。此方法參考自本實驗室前期研究，當時本實驗室專題生同學孟澤成功地以三維皺褶氧化石墨烯球 (crumpled graphene oxide, CGO) 為前驅物，並使用三氯三氟乙烷 (1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroethane, F113) 作為氟源，經由水熱反應合成出氟化三維皺褶石墨烯 (fluorinated crumpled graphene oxide, FrCGO)¹¹⁴。該材料展現出優異的超疏水特性。如圖 4-3 (a-d) 所示，水滴在接觸 FrCGO 塗層表面時無法附著，即使反覆滴落仍無法停留，顯示其表面具有顯著的超疏水性。FrCGO 的水接觸角大於 160°，證實其高度疏水的性質。基於上述成果，合成條件將採用相同的水熱合成條件對皺褶氧化石墨烯進行預鹵化處理。在完成氟化

三維皺褶石墨烯的合成後，利用水滴接觸角測試作為初步判斷合成是否成功的快速指標。由於 氟化三維皺褶石墨烯具備明顯的超疏水性，若樣品表面表現出高接觸角 ($>160^\circ$)，視為氟化反應有效進行的證據之一。

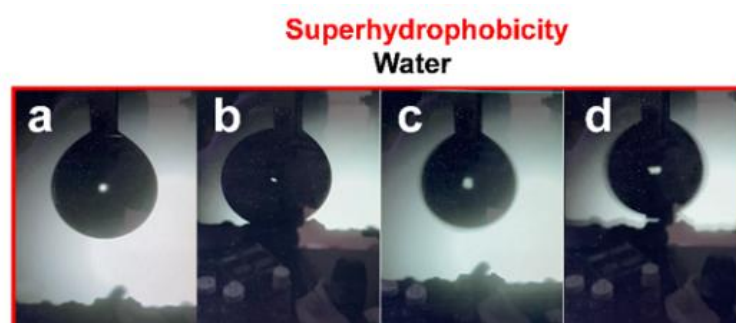


圖 4-3. (a-d) 水滴在FrCGO塗層上進行兩次重複的浸沾過程。當針筒從表面移開時，水滴無法附著其上。

依照孟澤的實驗步驟進行兩次氟化三維皺褶石墨烯的合成時，皆未成功製備出具有超疏水性的氟化三維皺褶石墨烯。如圖 4-4 所示，所測得的水滴接觸角分別為 105.79° 與 123.45° ，遠低於成功氟化時應具備的高接觸角 ($>160^\circ$)。在發現此問題後，亦請學長與同學協助重複相同實驗步驟進行合成，結果顯示水滴接觸角仍落在約 105° 至 123° 之間。因此推測，此水熱法合成過程中的反應參數可能存在誤差或需進一步優化。因此接下來將對水熱法合成中的各式反應參數進行調控，嘗試合成水接觸角 $>160^\circ$ 的氟化三維皺褶石墨烯。



圖 4-4. 利用孟澤提供的實驗步驟進行合成氟化三維皺褶石墨烯。

為提升氟化程度，我首先嘗試將原本 6 小時的水熱反應時間分別延長至 12、18 及 24 小時，期望藉由拉長反應時間以促進氟化反應的進行。其水接觸角測試結果如表 4-1 所示。雖然隨著反應時間的延長，水接觸角有些微增加 (由 127° 增至 131°)，但整體數值變化不顯著，且皆未達到超疏水性所需的大於 160° 的標準。由此可判斷，單純拉長反應時間對提升氟含量與疏水性並無明顯助益。

表 4-1. 以不同反應時間合成之氟化皺褶石墨烯的水接觸角測試數據。

Time (hr)	Contact angle (°)	Image
6	127°	
12	122°	
18	127°	
24	131°	

接著，嘗試增加 F113 的使用量，本實驗選擇加入不同比例的 F113 量作為反應參數進行變化，分別為 500, 1000 和 1500 μL 。藉由增加 F113 的使用量提高反應過程中含氟自由基與氧化石墨烯表面活性位點的碰撞機率，理論上應有助於提升氟化程度。水接觸角測試結果如表 4-2 所示，水接觸角的整體數值變化不顯著，且皆未達到超疏水性所需的大於 160° 的標準。由此可判斷，碰撞機率並非影響氟化程度的主導因素。

表 4-2. 以不同 F113 用量合成之氟化皺褶石墨烯的水接觸角測試數據。

Amount of F113 (μL)	Contact angle (°)	Image
500	120°	
1000	116°	
1500	118°	

接下來使用兩種不同氧化程度的皺褶氧化石墨烯進行氟化反應，分別為市售的皺褶氧化石墨烯 (Commercial CGO) 與高氧化程度的皺褶氧化石墨烯 (3xCGO)，經由水熱法反應後進行接觸角量測，其結果如表 4-3 所示。由圖中可知，商業 CGO 氟化後的接觸角為 123° ，3xCGO 則為 125° ，皆未達到超疏水性標準，整體仍無法達到接觸角大於 160° 的目標。此結果顯示，單純透過提高氧化石墨烯的氧化程度，並未能有效提升其氟化反應效果與表面疏水性。原本的假設為，較高氧化程度之 GO 含有更多的含氧官能基（如羥基及環氧基），理應提供更多反應位點與氟源反應，進而增加氟原子鍵結於碳材料表面之密度。然而，根據實驗結果推測，氟化反應的主要反應位點可能並非集中於這些含氧官能基，而是更偏向於碳骨架中的缺陷位置或不飽和碳原子。若氟化反應傾向於發生於非氧化部位，則增加氧官能基的策略自然難以有效促進氟化程度。

表 4-3. 以不同氧化程度的三維皺褶石墨烯合成之氟化皺褶石墨烯的水接觸角測試數據。

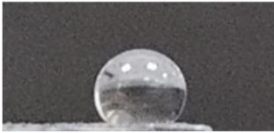
Oxidation Degree of CGO	Contact angle ($^{\circ}$)	Image
Commercial CGO	123°	
3xCGO	125°	

在水熱合成氟化皺褶石墨烯的過程中，F113 作為氟源，在高溫環境下預期會分解形成二氟卡賓 (difluorocarbene)，進而與皺褶氧化石墨烯表面反應以實現氟化。然而，已有多篇文獻指出二氟卡賓在存在水氣的情況下容易發生去氟水解反應 (defluorination hydrolysis)，生成羰基官能基⁸⁸⁻⁹¹，導致二氟卡賓反應活性下降。因此，本研究特別在充滿氮氣的手套箱中組裝水熱反應裝置，以隔絕大氣中的水氣，避免氟源活性受損。

水接觸角測試結果如表 4-4 的第二與第三行所示，當改在無水氣環境中組裝反應系統進行水熱反應時，所得樣品之接觸角由 127° 上升至 140° ，顯示樣品

表面的疏水性有所提升。然而，即使在水氣受到有效控制的條件下，接觸角仍未達到當初專題生孟澤所做出的超疏水標準 (contact angle 大於 160° ，如圖 4-3)¹¹⁴，因此可推論：雖然大氣中的水氣會影響二氟卡賓的活性並進一步影響氟化反應，但並非導致氟化皺褶石墨烯無法成功合成的主要因素。

表 4-4. 在氮氣環境下組裝水熱反應裝置合成之氟化皺褶石墨烯的水接觸角測試數據。

Sample	Contact angle ($^{\circ}$)	Image
Undegassed	127°	
Degassed-1	140°	
Degassed-2	140°	

最後，研究設計不同反應溫度 (160°C 至 210°C) 下的水熱反應實驗，並進行水接觸角測試以評估氟化效果。使用不同反應溫度是基於化學反應動力學的考量，氟化反應需克服一定的活化能障礙，理論上，升高反應溫度可提供額外熱能，促使反應物跨越能障並形成含氟自由基。。

然而，根據實驗結果顯示 (表 4-5)，在 210°C 、 200°C 與 180°C 條件下合成之樣品，水接觸角分別為 125° 、 127° 與 122° ，雖然隨著反應溫度的上升，水接觸角略有提高，但仍明顯低於超疏水所需的 $>160^{\circ}$ 的標準。此外，當反應溫度降低至 160°C 時，接觸角急劇下降至 33° ，顯示其表面性質趨於親水，推測在 160°C 時，反應活性不足以推動有效氟化。

綜合而言，即使在 210°C 的較高水熱條件下，F113 仍未能充分裂解生成足量含氟自由基，無法與石墨烯表面形成接枝。由此推論，孟澤提出之水熱法在目前實驗條件下並不適用於有效合成氟化皺褶石墨烯。

因此接下來將嘗試改變合成方式，從原先的以水熱法改為使用 CVD 的方式進行氟化皺褶石墨烯的合成，探討是否能夠利用更高的反應溫度，先使 F113 能有效分解成含氟自由基，再與石墨烯進行反應，合成氟化皺褶石墨烯。

表 4-5. 以反應溫度合成之氟化皺褶石墨烯的水接觸角測試數據。

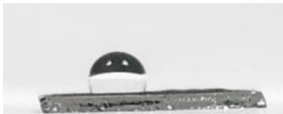
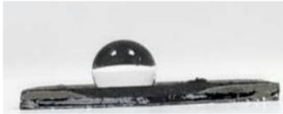
Temperature (°C)	Contact angle (°)	Image
210	125°	
200	127°	
180	122°	
160	33°	

圖 4-5 顯示了利用 CVD 法合成氟化皺褶石墨烯 (FCrGO) 的整體流程。首先，將皺褶氧化石墨烯球 (CGO) 置於石英舟內，並將石英舟送入水平管式爐的石英管中。進行氟化反應前，須先以真空抽取管內空氣約十五分鐘，然後通入純氬氣 (約 742 sccm) 持續約十五分鐘，使管內殘留氧氣及水分被吹掃，以建立惰性氣氛。接著，設定爐溫由室溫緩慢升高至目標反應溫度 (本實驗分別會探討 300 °C、400 °C 或 500 °C 三種反應溫度，升溫過程大約耗時一小時)，待爐溫達到設定值後，維持兩小時持溫。在等待升溫期間，將 F113 溶液置於爐外三頸瓶中，並利用加熱板加熱使 F113 揮發，同時通入約 100 sccm 的氮氣將揮發後的 F113 蒸氣導入管式爐中。當 F113 蒸氣進入加熱區時，由於高溫環境使其裂解產生含氟自由基，這些含氟自由基隨流體移動並在石墨烯表面活性位點上反應，最終形成氟化皺褶石墨烯。反應結束後，待管內溫度回落至近室溫時，取出石英舟與其所載之產物，先以去離子水徹底沖洗，再以乙醇進一步去除有機殘留物，以確保樣品表面清潔。最後，將清洗乾淨的樣品置於真空環境中烘乾，以去除殘餘溶劑，待所有溶劑揮發乾燥後，即可獲得目標產品 (氟化皺褶石墨烯)。

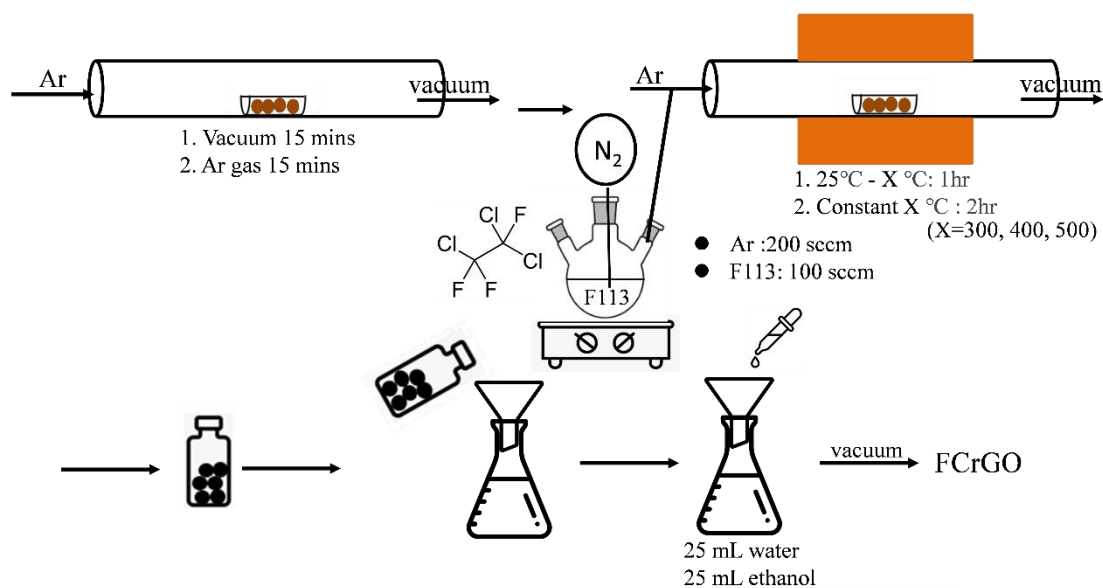
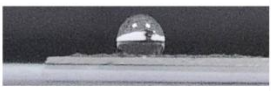


圖 4-5. 使用CVD方式合成氟化皺褶石墨烯步驟示意圖。

在利用 CVD 法合成氟化皺褶石墨烯過程中，首先測試在未使用氮氣載流的情況下，僅依靠加熱時 F113 自身揮發產生的壓力，將 F113 蒸氣推入管式爐分解成含氟自由基並進行氟化反應。結果如表 4-6 所示，在 300°C、400°C 與、500°C 及 700°C 條件下合成之樣品，水接觸角分別為 130°、136°、142° 與 143°，顯示隨著溫度升高，水接觸角顯著提升，但於 500 °C 以上時已趨近平衡 (約 142°-143°)。儘管較高溫度可提供更多熱能促進 F113 的裂解，但由於未以載流氣體協助輸送，F113 蒸氣僅憑加熱時自身壓力進入管內的流量較低，導致氟化程度未能完全達成，因此最終水接觸角仍低於超疏水所需的 >160° 標準。此結果表明，在未使用載流氣體的情況下，即使將反應溫度提高至 700 °C，所能獲得的氟化程度仍不足以達到極高的疏水效果。

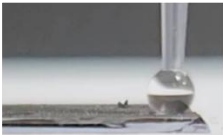
表 4-6. 以CVD方式合成氟化皺褶石墨烯，未利用氮氣作為F113的載流氣體將蒸氣導入管式爐。

Temperature (°C)	Contact angle (°)	Image
300	130°	
400	136°	
500	142°	
700	143°	

在接下來的實驗中，改以氮氣作為載流氣體，將 F113 蒸氣導入管式爐加熱區，以期提高含氟自由基的供應量並促進氟化反應。實驗分別在 400 °C 與 500 °C 下進行測試，並以水接觸角評估最終產物的表面疏水性能(表 4-7)。當反應溫度設定為 400 °C 時，測得水接觸角約為 131°，僅屬於一般疏水範圍；相較之下，當調升反應溫度至 500 °C 時，水滴在接觸 FCrGO 塗層表面時無法附著，接觸角超過 160°，正式進入超疏水範疇。此結果顯示，在使用氮氣載流的條件下，F113 蒸氣能更充分且穩定地通過加熱區，使得在 500 °C 時石墨烯表面獲得足量氟化物，從而顯著提升了表面疏水性；而在 400 °C 時，推測可能因 F113 無法完全分解成含氟自由基，因此僅呈現中等程度的疏水行為。整體而言，藉由氮氣載流的方式，大幅改善了 F113 進入加熱區的效率，並且在 500 °C 條件下成功合成出接觸角超過 160° 的氟化皺褶石墨烯。

但是對使用 CVD 在 500 度條件下合成的氟化石墨烯進行 XPS 的鑑定時，如圖 4-6，發現 XPS 的數據僅有碳 (284.8 eV) 與氧 (532.2 eV) 的訊號，沒有氟的訊號 (688 eV)，因此認為無法使用水接觸角大小作為辨識氟化石墨烯是否成功合成的一項依據。而使用 CVD 在 500 度下無法成功合成氟化石墨烯或許是因為反應溫度尚不足以將三氯三氟乙烷分解成含氟自由基去與氧化石墨烯進行氟化反應，因此或許需要使用更高溫(如 700 °C) 才能成功合成氟化石墨烯。

表 4-7. 以CVD方式合成氟化皺褶石墨烯，利用氮氣作為F113的載流氣體將蒸氣導入管式爐。

Temperature (°C)	Contact angle (°)	Image
400	131°	
500	> 160°	

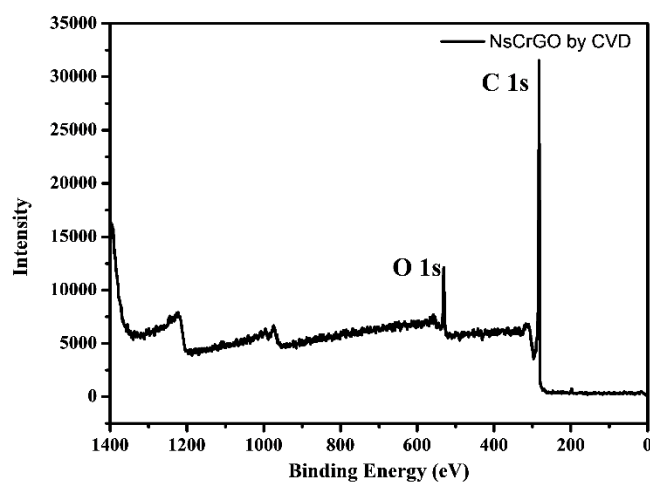


圖 4-6. 使用CVD在500度合成氟化石墨烯，以XPS進行氟含量的測定

4.2 探討是否可以先進行氮化再進行皺褶球狀的合成

目前研究所使用之氮化皺褶石墨烯合成方式是先合成三維皺褶氧化石墨烯球後，將三維皺褶氧化石墨烯球裝入小玻璃瓶，再放置於水熱反應釜的內襯中，並於小玻璃瓶外圍加入氨水作為氮源。藉由加熱使氨水氣化，使氨水以氣相形式與皺褶氧化石墨烯球進行氮化反應，以保留其原始的三維結構並完成氮化反應。然而，若直接將皺褶氧化石墨烯球與氨水混合，則球狀結構將因液相溶劑潤濕而被破壞，導致結構轉變為二維片狀結構，無法保有原始的三維皺褶特徵。

針對上述限制，若欲探討是否可先完成石墨烯的氮化反應以製備氮化石墨烯，後續再進行皺褶結構的形成，根據相關文獻報導，此策略具有可行性。Eigler 團隊即提出一項對氧化石墨烯進行溫和氮化修飾的實例。該研究首先合成含有機硫酸酯官能基的氧化石墨烯，接著將其分散於水中形成穩定的分散液，並加入疊氮化鈉 (NaN_3) 作為氮源，於低溫條件 (10°C) 下混合反應 1 小時。反應完成後，透過冷凍乾燥去除溶劑，成功將疊氮官能基 (N_3) 修飾於氧化石墨烯表面，同時有效保留了其原始的含氧官能基與碳骨架結構⁹⁴。此溫和的氮化策略顯示，在不破壞石墨烯骨架的前提下，確實可實現二維氧化石墨烯的氮化處理，後續亦有機會將其分散於適當溶劑中，再依據本研究第 1.3.2 章所述的方法轉換成三維皺褶結構。

因此，若未來欲採先氮化、後皺褶之合成策略，可考慮先以疊氮化鈉與二維氧化石墨烯進行反應，合成具穩定結構的氮化石墨烯片。待完成氮化處理後，再透過本實驗室既有之低溫製程，將二維氮化石墨烯片轉變為三維氮化皺褶石墨烯球。此策略有望同時兼顧氮摻雜效率與三維形貌的完整性，為未來氮化石墨烯材料的合成提供另一可行方向。

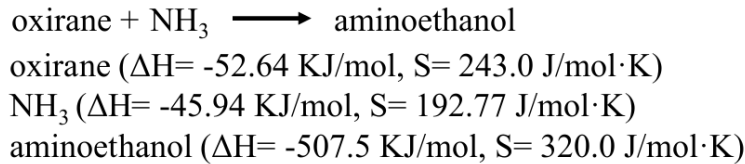
4.3 探討氮化反應進行的難易度

在本研究中，針對氧化石墨烯在水熱條件下 (180 °C，12 h) 與氨反應生成氮化石墨烯的過程，分別就四種典型含氧官能基轉化反應進行了熱力學分析^{15-18, 52-53} (反應機制將使用圖 1-1 所統整之反應式進行計算)，計算其焓變化 (ΔH)、熵變化 (ΔS) 及吉布斯自由能變化 (ΔG)，藉此判斷反應自發性⁹⁵⁻¹⁰²。

首先，對於羥基與氨反應生成胺基並釋放水的反應 ($\text{C-OH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{C-NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$)，計算得到反應焓變化為 $\Delta H_{\text{total}} = -48.79 \text{ kJ/mol}$ ，熵變化為 $\Delta S_{\text{total}} = -99.81 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ，進而得出吉布斯自由能變化 $\Delta G = -19.04 \text{ kJ/mol}$ 。 ΔG 為負值顯示在 298 K 下該反應在熱力學上可自發進行，因此在水熱反應中容易進行。

$$\begin{aligned}\text{C-OH} + \text{NH}_3 &\longrightarrow \text{C-NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \\ \text{C-OH} (\Delta H = -238.4 \text{ KJ/mol}, S = 127.19 \text{ J/mol}\cdot\text{K}) \\ \text{NH}_3 (\Delta H = -45.94 \text{ KJ/mol}, S = 192.77 \text{ J/mol}\cdot\text{K}) \\ \text{C-NH}_2 (\Delta H = -47.3 \text{ KJ/mol}, S = 150.2 \text{ J/mol}\cdot\text{K}) \\ \text{H}_2\text{O} (\Delta H = -285.83 \text{ KJ/mol}, S = 69.95 \text{ J/mol}\cdot\text{K}) \\ \Delta H_{\text{total}} &= [\Delta H(\text{C-NH}_2) + \Delta H(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta H(\text{C-OH}) + \Delta H(\text{NH}_3)] \\ &= [(-47.3) + (-285.83)] - [(-238.4) + (-45.94)] \\ &= -48.79 \text{ KJ/mol} \\ \Delta S_{\text{total}} &= [S(\text{C-NH}_2) + S(\text{H}_2\text{O})] - [S(\text{C-OH}) + S(\text{NH}_3)] \\ &= (150.2 + 69.95) - (127.19 + 192.77) \\ &= -99.81 \text{ J/mol}\cdot\text{K} \\ \Delta G &= (-48.79) - [298.15 \cdot (-0.09981)] \\ &= -19.04 \text{ KJ/mol}\end{aligned}$$

其次，對於環氧基與氨的開環反應生成 2-氨基乙醇 ($\text{oxirane} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{aminoethanol}$)，計算得 $\Delta H_{\text{total}} = -408.92 \text{ kJ/mol}$ ， $\Delta S_{\text{total}} = 115.77 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ，對應的 $\Delta G = -374.40 \text{ kJ/mol}$ 。該反應不僅具顯著的放熱特徵，且熵為正值，熱力學上極為有利反應進行，因此在水熱條件下極易自發進行。

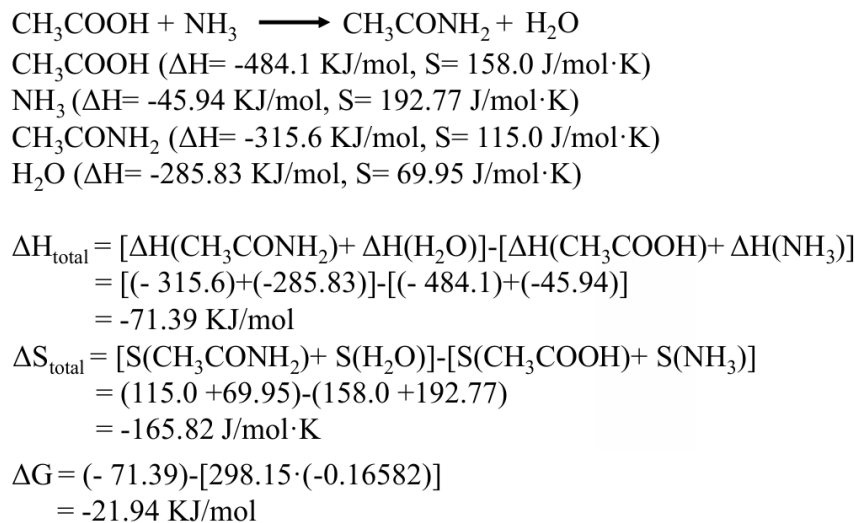


$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{total}} &= [\Delta H(\text{aminoethanol})] - [\Delta H(\text{oxirane}) + \Delta H(\text{NH}_3)] \\ &= [(-507.5)] - [(-52.64) + (-45.94)] \\ &= -408.92 \text{ KJ/mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{total}} &= [S(\text{aminoethanol})] - [S(\text{oxirane}) + S(\text{NH}_3)] \\ &= (320.0) - (243.0 + 192.77) \\ &= 115.77 \text{ J/mol}\cdot\text{K}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G &= (-408.92) - [298.15 \cdot (-0.11577)] \\ &= -374.40 \text{ KJ/mol}\end{aligned}$$

第三，對於羧酸與氨的縮合反應生成醯胺與水 ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{O}$)，計算得 $\Delta H_{\text{total}} = -71.39 \text{ kJ/mol}$ ， $\Delta S_{\text{total}} = -165.82 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ，對應 $\Delta G = -21.94 \text{ kJ/mol}$ 。 ΔG 為負值顯示在 298 K 下該反應在熱力學上可自發進行，但熵變化為負值顯示反應過程中分子自由度降低，且根據 1.2.4 節敘述，教科書中提到羧酸與氨的縮合反應一般需要在 300°C 的加熱條件下完成，因此羧酸與氨的縮合反應相對不易發生⁵³。



最後，針對羧酸與氨氣的質子轉移反應生成羧酸根銨鹽 ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_4^+$)，透過酸鹼平衡常數計算得到平衡常數 $K = 3.09 \times 10^4$ ，進而求得 $\Delta G = -25.63 \text{ kJ/mol}$ 。該結果顯示此酸鹼中和反應在標準條件下具有明顯的熱力學驅動力，能夠迅速達到平衡並生成穩定的離子對。

$$\begin{aligned}
&\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_4^+ \\
&\text{pKa}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4.76 \\
&\text{pKa}(\text{NH}_4^+) = 9.25 \\
&\log K = \text{pKa}(\text{NH}_4^+) - \text{pKa}(\text{CH}_3\text{COOH}) \\
&\quad = 9.25 - 4.76 \\
&\quad = 4.49 \\
&K = 10^{4.49} = 3.09 \times 10^4 \\
&\Delta G = -RT \ln K \\
&\quad = -8.314 \cdot 298.15 \cdot \ln(3.09 \times 10^4) \\
&\quad = -25.63 \text{ KJ/mol}
\end{aligned}$$

根據上述熱力學計算 (以 ΔG 作為判斷依據)，環氧基與氨氣的開環反應生成2-氨基乙醇、羧酸與氨氣的質子轉移反應生成羧酸根銨鹽，以及羥基與氨氣反應生成胺基等三類反應，其 ΔG 值皆為負，顯示在標準條件下具備自發性，且在水熱環境中較容易進行。相較之下，羧酸與氨氣的縮合反應生成醯胺雖在計算上同樣呈現 $\Delta G < 0$ ，但根據文獻與教科書資料⁵³，此類反應通常需在約 300 °C 的高溫下脫水才可顯著進行。因此，相對於前述三類反應，羧酸與氨氣直接生成醯胺在本研究之水熱條件下並不容易發生。

綜合第 1.2.4 節的文獻與本研究的計算結果，可以更完整地理解氮化反應的難易度。文獻指出²⁰，高氧化程度的氧化石墨烯會顯著增加羥基與環氧基的比例，而這兩類官能基正好是本研究計算中 ΔG 為負值的反應路徑 (C-OH 與 NH_3 的氮化反應 $\Delta G \approx -19.04 \text{ kJ/mol}$ ；環氧基的氮化反應 $\Delta G \approx -374 \text{ kJ/mol}$)。因此，高氧化程度樣品在水熱氮化後，EA 觀察到氮含量大幅提升 (氮含量達 16.45 wt%)，與計算結果相互呼應，C-OH 與環氧基能夠自發的進行氮化反應。IR 光譜進一步驗證了此推論，氮化後光譜中出現 C-N 吸收帶 (大約 1420 cm^{-1})，顯示新的含氮官能基生成，呼應 C-O-C 官能基被氮取代。

4.4 探討反應中添加不同的氨水量對碰撞機率的影響

為了估算在高溫水熱條件下氨分子與氧化石墨烯表面反應位點之間的碰撞頻率，如圖 4-6 所示，首先根據氨水 (28 wt%) 的密度 (0.9 g/mL) 與氨的莫耳質量 (17.03 g/mol) 計算其每毫升溶液所含的 NH_3 莫耳數。將質量百分比轉換為克數後除以莫耳質量，得到每毫升氨水約含 0.0148 mol NH_3 。根據實驗設定，分別向反應釜中加入 2.5 mL 與 20 mL 氨水，並考慮反應體系中總液體體積為 0.125 L，可換算得到兩種情況下 NH_3 的莫耳濃度分別為 0.296 M 與 2.368 M。

接著，為了計算在 180 °C 下 NH_3 的擴散係數，採用 Stokes–Einstein 關係式得到擴散係數為 $1.80 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ ^{95, 103-104}。之後，依據 Smoluchowski 碰撞理論¹⁰⁵，假設反應位點捕獲半徑 $R=0.5 \text{ nm}$ ，計算單一反應活性位點的碰撞速率常數 (coefficient of restitution)，接著將此速率常數分別乘以 NH_3 濃度 (單位轉換為 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ，即 $M \times 1000$) 與亞佛加厥常數後可得到兩種情況下的分子碰撞頻率 (J)，分別為加入 2.5 mL 情況下的 $J = 2.02 \times 10^{10} \text{ 1/s}$ 以及加入 20 mL 情況下的 $J = 1.62 \times 10^{11} \text{ 1/s}$ 。

結果顯示，兩種氨水加入量下的碰撞頻率並不相同，且加入 20 mL 的條件下的分子撞擊率約為加入 2.5 mL 的 8 倍，因此碰撞機率並非影響氮化程度的主導因素，主要原因在於氧化石墨烯表面含氧官能基數量有限，當活性位點被氨分子充分反應後，即使進一步增加氨水濃度，也無法再提升氮含量。換言之，GO 表面的官能基扮演限量試劑的角色，限制氮化反應的最大氮化程度。

Density of ammonia solution (28 wt%): 0.9 g/mL

Molar mass of ammonia: 17.03 g/mol

Calculate the number of moles of NH_3 contained in each mL of solution:

$$0.9 \times 0.28 \div 17.03 = 0.0148 \text{ mol/mL}$$

When add different ammonia into the autoclave, the molar concentration:

$$2.5 \text{ mL} \longrightarrow C = 0.148 \times 2.5 \div 0.125 = 0.296 \text{ M}$$

$$20 \text{ mL} \longrightarrow C = 0.148 \times 20 \div 0.125 = 2.368 \text{ M}$$

Calculate the diffusion coefficient of NH_3 under 180°C (Stokes–Einstein):

$$D_{180} \approx D_{25} \times \frac{T_{180}/\eta_{180}}{T_{25}/\eta_{25}}$$

[$T_{25} = 298.15 \text{ K}$, $T_{180} = 453.15 \text{ K}$, $\eta_{25} = 8.90 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $\eta_{180} \approx 1.5 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $D_{25} = 2.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$]

$$D_{180} = 1.80 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$$

Calculate the coefficient of restitution and collision frequency between NH_3 and the active site (Smoluchowski rate constant):

$$\begin{aligned} \text{Coefficient of restitution (} k_{\text{site}} \text{)} &= 4\pi R D \quad (R = 0.5 \text{ nm}) \\ \text{Collision frequency (} J \text{)} &= k_{\text{site}} \times [\text{NH}_3] \times N_A \\ k_{\text{site}} &= 4\pi(5.0 \times 10^{-10})(1.8036 \times 10^{-8}) = 1.13 \times 10^{-16} \text{ m}^3/\text{s} \\ 2.5 \text{ mL} &\longrightarrow J = (1.13 \times 10^{-16}) \times 0.296 \times 10^3 \times (6.02 \times 10^{23}) = 2.02 \times 10^{10} \text{ 1/s} \\ 20 \text{ mL} &\longrightarrow J = (1.13 \times 10^{-16}) \times 2.368 \times 10^3 \times (6.02 \times 10^{23}) = 1.62 \times 10^{11} \text{ 1/s} \end{aligned}$$

4.5 探討氮化石墨烯的結構組成及不同還原溫度下的氮含量變化

為判斷本研究所合成之氮化石墨烯 (NsCrGO) 結構中氮的存在形式 (接枝型或摻雜型) 之比例，分別進行熱重分析、XPS 分析以及元素分析。文獻指出，若是氮以接枝形式鍵結於石墨烯表面，其熱穩定性較低，通常於 100-300 °C 即會熱脫除¹¹³；相對地，摻雜型氮 (如 pyridinic、pyrrolic、graphitic N) 具有較高熱穩定性，需於大於 300 °C 才會開始分解¹¹¹⁻¹¹³。由第 3.1.7 小節的圖 3-7 的 TGA 曲線觀察，NsCrGO 在 100-300 °C 僅出現小幅度的質量損失，顯示於此溫度範圍內可熱脫除的接枝型含氮基團比例偏低。而在溫度大於 300 °C 後，NsCrGO 的 TGA 曲線才有顯著的隨著溫度的提高而下降，因此初步判定 NsCrGO 的結構主要由摻雜型氮為主要組成結構。

進一步透過 XPS 進行定量，結果如表 4-8 所示，原先未還原樣品的總氮含量為 16.13 at%，經 300 °C 還原後降至 12.55 at%，氮含量下降約 3.6 at%，相當於初始氮含量的 20-25%，此變化量可視為受熱脫除的接枝型氮含量，推估其占比僅約 1/4，其餘約 3/4 的氮含量為熱穩定性較高的摻雜型氮。由此可判定，本研究合成的氮化石墨烯結構以摻雜型氮為主要形式，並含有少量的接枝型氮結構。

表 4-8. 將氮化石墨烯以 300 °C 進行還原後，使用 XPS 進行氮含量的測定，藉此判斷氮化石墨烯的組成結構。

Reduction temp.	C	O	N	N/C
No reduction	73.83 ± 3.06	10.03 ± 1.53	16.13 ± 1.60	0.22 ± 0.03
300 °C	78.8 ± 0.5	8.65 ± 0.85	12.55 ± 1.35	0.14 ± 0.02

接著，本研究將探討氮化石墨烯在經過不同還原溫度後氮含量的變化，結果如表 4-9 所示。氮化石墨烯在未還原前，其 XPS 測得的氮含量為 16.13 at%。當樣品經 300 °C 還原後，氮含量降至 12.55 at%；進一步升溫至 600 °C，氮含量

降低至 10.55 at%；在 900 °C 還原時，則顯著下降至 4.3 at%。與文獻相比，多數以低溫水熱法 (150-200 °C) 合成的氮化石墨烯，其氮含量落在 4-7 at%；而經 900 °C 高溫處理 (無論是 CVD 合成，或先經其他方法製備後再以高溫退火) 的樣品，其氮含量則多介於 2-5.6 at%^{6-10, 55-61, 79-82}。由此可見，本研究樣品在低溫階段的氮含量明顯高於文獻報導，而在 900 °C 處理後則趨近於文獻常見範圍。

此外，元素分析 (EA) 的結果亦支持此推論 (如表 4-10 所示)。未還原樣品之氮含量為 16.45 wt%，經 300 °C 還原後降至 14.39 wt%，與 XPS 顯示的趨勢一致，證明於此溫度下確實僅有極少量接枝型氮被移除。當還原溫度進一步升高至 600 °C 與 900 °C 時，氮含量分別下降至 9.02 wt% 與 6.30 wt%，顯示高溫處理會逐步去除結構中熱穩定的摻雜型氮。整體而言，EA 的定量結果不僅驗證了 XPS 與 TGA 的判斷，亦進一步指出接枝型氮僅為少數，而大部分氮元素以摻雜的形式穩定存在於石墨烯骨架中。

造成此差異的原因可能有兩個。首先，本研究的前驅物 (3xsCGO) 具有高氧化程度與三維皺褶結構，表面富含含氧官能基，使氮源能在反應過程中大量接枝至表面，形成如胺、醯胺等接枝型氮，這使得測到的氮含量明顯高於一般水熱法的數值。第二，皺褶結構與多孔的性質提升了比表面積與邊緣位點比例，使低溫下氮化反應的能力進一步提升。接著隨著還原溫度的升高，氮含量呈現逐步下降的趨勢。當溫度升至 900 °C 時，石墨烯的結構趨於石墨化，僅剩下熱力學穩定的 graphitic-N (置換型氮) 能夠保留，除了石墨型氮未被分解，其他種類的含氮結構 (pyrrolic, pyridinic N) 皆易於被分解，這使得氮含量降低至 4.3 at%，與文獻所報導的高溫處理含氮值相符^{6-10, 55-61, 79-82}。此結果說明，在低溫合成時本研究樣品的氮含量之所以特別高，是由於表面富含的含氧官能基所造成；而在高溫下，氮的含量則降低至與其他高溫製備方法相同的範圍，顯示其最終保留的氮主要為摻雜結構的 graphitic-N。

表 4-9. 將氮化石墨烯以 300, 600, 900 °C 進行還原後，使用 XPS 進行氮含量的測定。

Reduction temp.	C (at%)	O (at%)	N (at%)	N/C (at%)
No reduction	73.83 ± 3.06	10.03 ± 1.53	16.13 ± 1.60	0.22 ± 0.03
300 °C	78.80 ± 0.50	8.65 ± 0.85	12.55 ± 1.35	0.14 ± 0.02
600 °C	83.40 ± 0.60	6.05 ± 0.95	10.55 ± 1.55	0.11 ± 0.02
900 °C	87.10 ± 0.60	8.60 ± 0.30	4.30 ± 0.30	0.05 ± 0.01

表 4-10. 將氮化石墨烯以300, 600, 900 °C進行還原後，使用元素分析進行氮含量的測定。

Reduction temp.	C (wt%)	O (wt%)	N (wt%)	N/C (at%)
No reduction	59.45	10.55	16.45	0.24
300 °C	62.09	18.57	14.39	0.20
600 °C	71.64	14.85	9.02	0.11
900 °C	80.70	11.10	6.30	0.07

接下來本研究將不同還原溫度的氮化石墨烯樣品利用 FT-IR 來探討不同的還原溫度對於氮化石墨烯結構的影響，結果如圖 4-7 所示，首先，未還原的氮化石墨烯 IR 如先前的 3.1.4 小節所描述，IR 訊號顯示樣品表面富含含氧官能基與接枝型的氮結構。

當還原溫度升至 300 °C 時，900-1250 與 1420 cm^{-1} 區域的峰值下降，意味著醚類的 C-O-C 與接枝型的 C-N 結構部分去除。在 600 °C 還原後，這些官能基相關峰進一步減弱甚至接近消失，1510-1655 cm^{-1} 附近的峰僅殘留芳香 C=C 骨架訊號。在 900 °C 還原後，光譜呈現訊號平坦、特徵峰幾乎消失的狀態，顯示樣品已趨近石墨烯結構。這是因為高溫使大部分具偶極變化的官能基脫除，氮化石墨烯結構高度有序化且石墨化，對稱性提高後，IR 訊號顯著降低，此趨勢與 XPS 的結果相互印證，顯示官能基的去除與結構石墨化過程伴隨氮含量的下降，最終僅保留 IR 訊號極低的 graphitic-N 與芳香環 sp^2 結構。

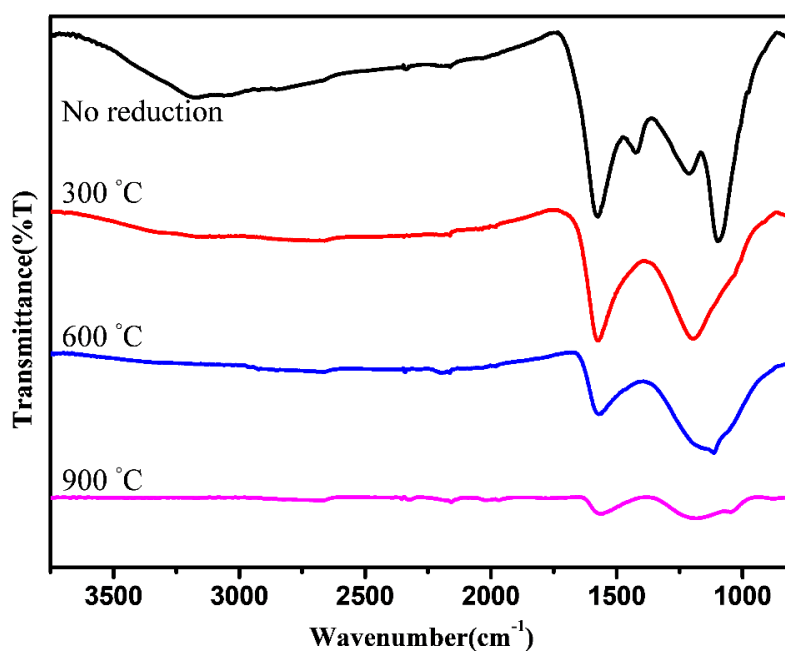


圖 4-7. 將氮化石墨烯以300, 600, 900 °C進行還原後，使用IR對氮化石墨烯進行鑑定。

4.6 探討使用高溫合成氮化石墨烯

先前於第 3.2.1 節中提到，本研究在 140-200 °C 的條件下合成氮化石墨烯時，其氮含量變化幅度並不顯著，當時推測可能是反應溫度尚不足以促使更多的含氧官能基跨越能量障礙進行氮化反應。然而，根據本研究的 TGA 數據 (圖 3-7)，在更高溫的條件 (如 300、400、500 °C) 下，氮化石墨烯會持續失重，顯示其結構中的含氮官能基會隨高溫逐漸分解。因此，即便更高溫或許能促進更多含氧官能基轉化為含氮官能基，但同時原有的含氮結構也會因熱分解而流失，整體而言利用更高溫合成氮化石墨烯應該無助於最終氮含量的提升。

第五章、結論

本研究利用不同氧化程度的三維皺褶氧化石墨烯進行氮化合成，探討提高氧化石墨烯的氧化程度是否能夠有效提升氮化石墨烯之含氮量及氮化程度。實驗結果顯示，使用高氧化程度之皺褶氧化石墨烯於氣相水熱氮化反應中，可以顯著提高氮化皺褶石墨烯之氮含量及氮化程度，進而證實藉由調控氧化石墨烯表面含氧官能基的數量提升氮化石墨烯的氮化程度。以 3xsCGO 合成之 3xNsCrGO 經元素分析可得平均氮含量為 16.45 wt% (氮化程度 0.24 at%)，明顯高於使用市售 sCGO ($N/C = 0.16$ at%) 與 1xsCGO ($N/C = 0.15$ at%)。而當以 XPS 作為輔助鑑定時，甚至可測得氮含量最高可達 18.3 at%，遠高於多數文獻報導的氮化石墨烯材料 (約 5-10 at%)。SEM 影像顯示，氣相水熱法能夠在不破壞三維皺褶結構的前提下，成功將 sCGO 氮化；TEM 進一步證實，在單顆皺褶石墨烯球表面，氮原子分佈均勻，顯示此氣相水熱法具有良好的均勻性與可重複性。

雖然本研究尚未針對高於 200 °C 的反應溫度進行實驗驗證，但可合理推測，在較高溫度條件下，能進一步活化氧化石墨烯表面上的含氧官能基，協助其克服反應所需之能障，進而提升氮化反應的效率。換言之，若未來進一步進行不同溫度條件的對照實驗，將有助於驗證在高氧化程度基底上，適度提高反應溫度是否能進一步增強氮化程度。事實上，根據本研究先前以 CVD 法進行氮化石墨烯合成的結果顯示，在較高溫度條件下確實可獲得更高氮化程度的產物，亦間接支持了高溫有助於活化含氧官能基，進而促進摻雜反應的觀點。

綜合而言，本研究證實了控制氧化石墨烯的氧化程度，可以大幅提升氮化皺褶石墨烯之含氮量外，合成之氮化皺褶石墨烯球具有高於多數文獻許多的氮含量，使得此氮化皺褶石墨烯球在未來應用方面更具競爭性。同時亦提出反應溫度可能為提升氮化程度的關鍵參數，需於未來實驗中進一步驗證。

第六章、參考文獻

- (1) Wang, X.; Dai, Y. ; Gao, J.; Huang, J. ; Li, B.; Fan, C.; Yang, J.; Liu, X. High-Yield Production of Highly Fluorinated Graphene by Direct Heating Fluorination of Graphene-oxide. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 8294-8299.
- (2) Robinson, J. T.; Burgess, J. S.; Junkermeier, C. E.; Badescu, S. C.; Reinecke, T. L.; Perkins, F. K.; Zalalutdniov, M. K.; Baldwin, J. W.; Culbertson, J. C.; Sheehan, P. E.; Snow, E. S. Properties of Fluorinated Graphene Films. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3001-3005.
- (3) Nair, R. R.; Ren, W.; Jalil, R.; Riaz, I.; Kravets, V. G.; Britnell, L.; Blake, P.; Schedin, F.; Mayorov, A. S.; Yuan, S.; Katsnelson, M. I.; Cheng, H. M.; Strupinski, W.; Bulusheva, L. G.; Okotrub, A. V.; Grigorieva, I. V.; Grigorenko, A. N.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K. Fluorographene: A Two-Dimensional Counterpart of Teflon. *Small*, **2010**, *6*, 24, 2877-2884.
- (4) Mazánek, V.; Jankovský, O.; Luxa, J.; Sedmidubský, D.; Janoušek, Z.; Šembera, F.; Mikulicsc, M.; Sofer, Z. Tuning of fluorine content in graphene: towards large-scale production of stoichiometric fluorographene. *Nanoscale*, **2015**, *7*, 13646.
- (5) Jayaramulu, K.; Datta, K. K. R.; Rçsler, C.; Petr, M.; Otyepka, M.; Zboril, R.; Fischer, R. A. Biomimetic Superhydrophobic/Superoleophilic Highly Fluorinated Graphene Oxide and ZIF-8 Composites for Oil–Water Separation. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 1178 –1182.
- (6) Wang, M.; Wang, J.; Hou, Y.; Shi, D.; Wexler, D.; Poynton, S. D.; Slade, R. C. T.; Zhang, W.; Liu, H.; Chen, J. N-Doped Crumpled Graphene Derived from Vapor Phase Deposition of PPy on Graphene Aerogel as an Efficient Oxygen Reduction Reaction Electrocatalyst. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, *7*, 13, 7066-7072.
- (7) Tabassian, R.; Kim, J.; Nguyen, V. H.; Kotal, M.; Oh, I. K. Functionally Antagonistic Hybrid Electrode with Hollow Tubular Graphene Mesh and Nitrogen-Doped Crumpled Graphene for High-Performance Ionic Soft Actuators. *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, *28*, 1705714.
- (8) Lee, K. H.; Oh, J.; Son, J. G.; Kim, H.; Lee, S. S. Nitrogen-Doped Graphene Nanosheets from Bulk Graphite using Microwave Irradiation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, *6*, 9, 6361-6368.
- (9) Song, J.; Yu, Z.; Gordin, M. L.; Wang, D. Advanced Sulfur Cathode Enabled by Highly Crumpled Nitrogen-Doped Graphene Sheets for High-Energy-Density

- Lithium–Sulfur Batteries. *Nano Lett.*, **2016**, *16*, 2, 864-870.
- (10) Sheng, Z. H.; Shao, L.; Chen, J. J.; Bao, W. J.; Wang, F. B.; Xia, X. H. Catalyst-Free Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene via Thermal Annealing Graphite Oxide with Melamine and Its Excellent Electrocatalysis. *ACS Nano*, **2011**, *5*, 4350-4358.
- (11) Yanilmaz, A.; Tomak, A.; Akbali, B.; Bacaksiz, C.; Ozceri, E.; Ari, O.; Senger, R. T.; Selametb, Y.; Zareie, H. M. Nitrogen doping for facile and effective modification of graphene surfaces. *RSC Adv.*, **2017**, *7*, 28383.
- (12) Lin, L.; Li, J.; Yuan, Q.; Li, Q.; Zhang, J.; Sun, L.; Rui, D.; Chen, Z.; Jia, K.; Wang, M.; Zhang, Y.; Rummeli, M. H.; Kang, N.; Xu, H. Q.; Ding, F.; Peng, H.; Liu, Z. Nitrogen cluster doping for high-mobility/conductivity graphene films with millimeter-sized domains. *Sci. Adv.*, **2019**, *5*, 8337.
- (13) Dubecký, M.; Otyepková, E.; Lazar, P.; Karlický, F.; Petr, M.; Pe, K.; Banáš, P.; Zboř, R.; Otyepka, M. Reactivity of Fluorographene: A Facile Way toward Graphene Derivatives. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2015**, *6*, 1430–1434.
- (14) Sereych, M.; Bandosz, T. J. Mechanism of Ammonia Retention on Graphite Oxides: Role of Surface Chemistry and Structure. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 43, 15596-15604.
- (15) Long, D.; Li, W.; Ling, L.; Miyawaki, J.; Mochida, I.; Yoon, S. H. Preparation of Nitrogen-Doped Graphene Sheets by a Combined Chemical and Hydrothermal Reduction of Graphene Oxide. *Langmuir*, **2010**, *26*, 20, 16096-16102.
- (16) Sandoval, S.; Fuertes, A.; Tobias, G. Solvent-free functionalisation of graphene oxide with amide and amine groups at room temperature. *Chem. Commun.*, **2019**, 55, 12196-12199.
- (17) Wang, W. W.; Dang, J. S.; Zhao, X.; Nagase, S. Formation Mechanisms of Graphitic-N: Oxygen Reduction and Nitrogen Doping of Graphene Oxides. *J. Phys. Chem. C*, **2021**, *125*, 41, 22547-22553.
- (18) Wang, H.; Maiyalagan, T.; Wang, X. Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications. *ACS Catal.*, **2012**, *2*, 5, 781-794.
- (19) Chen, C. H.; Hu, S.; Shih, J. F.; Yang, C. Y.; Luo, Y. W.; Jhang, R. H.; Chiang, C. M.; Hung, Y. J. Effective Synthesis of Highly Oxidized Graphene Oxide That Enables Wafer-scale Nanopatterning: Preformed Acidic Oxidizing Medium Approach. *Sci. Rep.*, **2017**, *7*, 3908.
- (20) Ebajo Jr., V. D.; Santos, C. R. L.; Alea, G. V.; Lin, Y.; Chen, C. H. Regenerable

Acidity of Graphene Oxide in Promoting Multicomponent Organic Synthesis. *Sci. Rep.*, **2019**, *9*, 15579.

(21) Xue, B.; Xiao, W.; Wan, G.; Yang, L.; Xie, H.; Wang, L. Mechanical and Electrical Conductivity Properties of Graphene/Cu Interfaces: A Theoretical Insight. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2024**, *16*, 57524-57533.

(22) Novoselov, K. S.; Fal'ko, V. I.; Colombo, L.; Gellert, P. R.; Schwab, M. G.; Kim, K. A roadmap for graphene. *Nature*, **2012**, *490*, 7419, 192-200.

(23) Stoller, M. D.; Park, S.; Zhu, Y.; An, J.; Ruoff, R. S. Graphene-Based Ultracapacitors. *Nano Lett.*, **2008**, *8*, 10, 3498-3502.

(24) Luo, J.; Kim, J.; Huang, J. Material Processing of Chemically Modified Graphene: Some Challenges and Solutions. *Acc. Chem. Res.*, **2013**, *46*, 2225-2234.

(25) Luo, J.; Jang, H. D.; Huang, J. Effect of Sheet Morphology on the Scalability of Graphene-Based Ultracapacitors. *ACS Nano*, **2013**, *7*, 1464-1471.

(26) Li, D.; Müller, M. B.; Gilje, S.; Kaner, R. B.; Wallace, G. G. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nat. Nanotech.*, **2008**, *3*, 101-105.

(27) Liu, Y. P.; Tang, W. R.; Liu, Y. T.; Devi, Y.; Chiou, K.; Chen, C. H. Cryogenic synthesis of crumpled graphene Spheres: Advancing scalability, stability and preserved chemical versatility. *Carbon*, **2025**, *242*, 120435.

(28) Nair, R. R.; Blake, P.; Grigorenko, A. N.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Stauber, T.; Peres, N. M. R.; Geim, A. K. Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science*, **2008**, *320*, 1308.

(29) Balandin, A. A.; Ghosh, S.; Bao, W.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Feng, M.; Lau, C. N. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Lett.*, **2008**, *8*, 902-907.

(30) Novoselov, K. S.; Fal'ko, V. I.; Colombo, L.; Gellert, P. R.; Schwab, M. G.; Kim, K. A Roadmap for Graphene. *Nature*, **2012**, *490*, 192-200.

(31) Wu, Y. H.; Tseng, P. Y.; Hsieh, P. Y.; Chou, H. T.; Tai, N. H. High Mobility of Graphene-Based Flexible Transparent Field Effect Transistors Doped with TiO₂ and Nitrogen-Doped TiO₂. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, *7*, 9453-9461.

(32) Park, H.; Oh, D. S.; Lee, K. J.; Jung, D. Y.; Lee, S.; Yoo, S.; Choi, S. Y. Flexible and Transparent Thin-Film Transistors Based on Two-Dimensional Materials for Active-Matrix Display. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12*, 4749-4754.

(33) Zhao, F. G.; Kong, Y. T.; Xu, Z. W.; Yao, X.; Zuo, B.; Li, W. S. High-

- performance flexible transparent conductive films achieved by cooperation between 1D copper nanowires and 2D graphene materials. *J. Mater. Chem. C*, **2017**, *5*, 5509.
- (34) Hou, J.; Shao, Y.; Ellis, M. W.; Moored, R. B.; Yi, B. Graphene-based electrochemical energy conversion and storage: fuel cells, supercapacitors and lithium ion batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, *13*, 15384-15402.
- (35) Wang, Y.; Shi, Z.; Huang, Y.; Ma, Y.; Wang, C.; Chen, M.; Chen, Y. Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 13103-13107.
- (36) 湯歲任 (2022)。添加皺褶石墨烯於複合膠體的熱傳導特性研究。國立中山大學化學系研究所碩士論文，高雄市。取 <https://hdl.handle.net/11296/s575vb>
- (37) Jia, F.; Lu, Z.; Li, S.; Zhang, J.; Liu, Y.; Wang, H.; Xu, X.; Du, A.; Guo, D.; Yan, N. Asymmetric c-MWCNT/AgNWs/PANFs hybrid film constructed by tailoring conductive-blocks strategy for efficient EMI shielding. *Carbon*, **2024**, *217*, 118600.
- (38) Boutilier, M. S. H.; Jang, D.; Idrobo, J. C.; Kidambi, P. R.; Hadjiconstantinou, N. G.; Karnik, R. Molecular Sieving Across Centimeter-Scale Single-Layer Nanoporous Graphene Membranes. *ACS Nano*, **2017**, *11*, 5726-5736.
- (39) Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. The Chemistry of Graphene Oxide. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 228-240.
- (40) Li, Z.; Xiong, Z.; Pan, H.; Shang, N.; Gao, Y. Graphene Oxide-Based Aluminum Complex Ion Supercapacitor. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2023**, *6*, 10554-10563.
- (41) Kulandaivalu, S.; Suhaimi, N.; Sulaiman, Y. Unveiling high specific energy supercapacitor from layer-by-layer assembled polypyrrole/graphene oxide|polypyrrole/manganese oxide electrode material. *Sci. Rep.*, **2019**, *9*, 4884.
- (42) Huang, D.; Li, B.; Wu, M.; Kuga, S.; Huang, Y. Graphene Oxide-Based Fe-Mg (Hydr)oxide Nanocomposite as Heavy Metals Adsorbent. *J. Chem. Eng. Data*, **2018**, *63*, 2097-2105.
- (43) Xiong, S.; Luo, J.; Wang, Q.; Li, Z.; Li, J.; Liu, Q.; Gao, L.; Fang, S.; Li, Y.; Pan, H.; Wang, H.; Zhang, Y.; Wang, Q.; Chen, X.; Chen, T. Targeted graphene oxide for drug delivery as a therapeutic nanoplatfrom against Parkinson's disease. *Biomater. Sci.*, **2021**, *9*, 1705.
- (44) Xia, L.; Yang, J.; Wang, H.; Zhao, R.; Chen, H.; Fang, W.; Asiri, A. M.; Xie, F.; Cui, Sun, X. Sulfur-doped graphene for efficient electrocatalytic N₂-to-NH₃ fixation. *Chem. Commun.*, **2019**, *55*, 3371-3374.

- (45) Meduri, P.; Chen, H.; Xiao, J.; Martinez, J. J.; Carlson, T.; Zhang, J. G.; Deng, Z. D. Tunable electrochemical properties of fluorinated graphene. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 7866.
- (46) Lorpaiboonand, W.; Ho, J. *J. Phys. Chem. A*, **2023**, *127*, 7943-7953.
- (47) Papina, T. S.; Kolesov, V. P.; Lukyanova, V. A.; Boltalina, O. V.; Lukonin, A. Y.; Sidorov, L. N. Enthalpy of Formation and C-F Bond Enthalpy of Fluorofullerene C₆₀F₃₆ *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 23, 2000.
- (48) Shi, Z.; Kutana, A.; Yakobson, B. I. How Much N-Doping Can Graphene Sustain? *J. Phys. Chem. Lett.*, **2015**, *6*, 106-112.
- (49) Song, J. H.; Kim, C. M.; Yang, E.; Hamb, M. H.; Kim, I. S. The effect of doping temperature on the nitrogen bonding configuration of nitrogen-doped graphene by hydrothermal treatment. *RSC Adv.*, **2017**, *7*, 20738.
- (50) Georgakilas, V.; Otyepka, M.; Bourlinos, A. B.; Chandra, V.; Kim, N.; Kemp, K. C.; Hobza, P.; Zboril, R.; Kim, K. S. Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications. *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 6156-6214.
- (51) Yu, W.; Sisi, L.; Haiyana, Y.; Jie, L. Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: a review. *RSC Adv.*, **2020**, *10*, 15328-15345.
- (52) Bandosz, T. J.; Jagietto, J.; Schwarz, J. A. Surface Acidity of Pillared Taeniolites in Terms of Their Proton Affinity Distributions. *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 13522-13527.
- (53) L. G. WADE, JR. 2010. Organic Chemistry. Pearson Education. USA.
- (54) Hummers Jr., W. S.; Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 1339.
- (55) Lu, Y. F.; Lo, S. T.; Lin, J. C.; Zhang, W.; Lu, J. Y.; Liu, F. H.; Tseng, C. M.; Lee, Y. H.; Liang, C. T.; Li, L. J. Nitrogen-Doped Graphene Sheets Grown by Chemical Vapor Deposition: Synthesis and Influence of Nitrogen Impurities on Carrier Transport. *ACS Nano*, **2013**, *7*, 8, 6522-6532.
- (56) Sheng, Z. H.; Shao, L.; Chen, J. J.; Bao, W. J.; Wang, F. B.; Xia, X. H. Catalyst-Free Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene via Thermal Annealing Graphite Oxide with Melamine and Its Excellent Electrocatalysis. *ACS Nano*, **2011**, *5*, 6, 4350-4358.
- (57) Wang, Y.; Shao, Y.; Matson, D. W.; Li, J.; Lin, Y. Nitrogen-Doped Graphene and Its Application in Electrochemical Biosensing. *ACS Nano*, **2010**, *4*, 4, 1790-1798.
- (58) Xing, T.; Sunarso, J.; Yang, W.; Yin, Y.; Glushenkov, A. M.; Li, L. H.;

- Howlett, P. C.; Chen, Y. Ball milling: a green mechanochemical approach for synthesis of nitrogen doped carbon nanoparticles. *Nanoscale*, **2013**, *5*, 7970.
- (59) Long, D.; Li, W.; Ling, L.; Miyawaki, J.; Mochida, I.; Yoon, S. H. Preparation of Nitrogen-Doped Graphene Sheets by a Combined Chemical and Hydrothermal Reduction of Graphene Oxide. *Langmuir*, **2010**, *26*(20), 16096-16102.
- (60) Wang, M.; Wang, J.; Hou, Y.; Shi, D.; Wexler, D.; Poynton, S. D.; Slade, R. C. T.; Zhang, W.; Liu, H.; Chen, J. N-Doped Crumpled Graphene Derived from Vapor Phase Deposition of PPy on Graphene Aerogel as an Efficient Oxygen Reduction Reaction Electrocatalyst. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, *7*, 7066-7072.
- (61) Liang, X.; Zhong, J.; Shia, Y.; Guo, J.; Huang, G.; Hong, C.; Zhao, Y. Hydrothermal synthesis of highly nitrogen-doped few-layer graphene via solid-gas reaction. *Mater. Res. Bull.*, **2015**, *61*, 252-258.
- (62) Yeh, C. N.; Huang, H.; Lim, A. T. O.; Jhang, R. H.; Chen, C. H.; Huang, J. Binder-free graphene oxide doughs. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 422.
- (63) Pei, S.; Cheng, H. M. The Reduction of Graphene Oxide. *Carbon*, **2012**, *50*, 3210-3228.
- (64) Aburto, R. R.; Alemany, L. B.; Weldeghiorghis, T. K.; Ozden, S.; Peng, Z.; Lherbier, A.; Méndez, A. R. B.; Tiwary, C. S.; Tijerina, J. T.; Yan, Z.; Tabata, M.; Charlier, J. C.; Tour, J. M.; Ajayan, P. M. Chemical Makeup and Hydrophilic Behavior of Graphene Oxide Nanoribbons after Low-Temperature Fluorination. *ACS Nano*, **2015**, *9*, 7009-7018.
- (65) Chen, P. Y.; Sodhi, J.; Qiu, Y.; Valentin, T. M.; Steinberg, R. S.; Wang, Z.; Hurt, R. H.; Wong, I. Y. Multiscale Graphene Topographies Programmed by Sequential Mechanical Deformation. *Adv. Mater.*, **2016**, *28*, 3564-3571.
- (66) Paredes, J. I.; Rodil, S. V.; Alonso, A. M.; Tasco'n, J. M. D. Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. *Langmuir*, **2008**, *24*, 10560-10564.
- (67) Nanda, S. S.; Yi, D. K.; Kim, K. Study of Antibacterial Mechanism of Graphene Oxide Using Raman Spectroscopy. *Sci. Rep.*, **2016**, *6*, 28443.
- (68) Krishnamoorthy, K.; Veerapandian, M.; Yun, K.; Kim, S. J. The Chemical and Structural Analysis of Graphene Oxide with Different Degrees of Oxidation. *Carbon*, **2013**, *53*, 38-49.
- (69) Acik, M.; Lee, G.; Mattevi, C.; Chhowalla, M.; Cho, K.; Chabal, Y. J. Unusual infrared-absorption mechanism in thermally reduced graphene oxide. *Nat. Mater.*, **2010**, *9*, 840-845.

- (70) Brusko, V.; Khannanov, A.; Rakhmatullin, A.; Dimiev, A. M. Unraveling the infrared spectrum of graphene oxide. *Carbon*, **2024**, 229, 119507.
- (71) Skoog, Holler and Crouch. 2016. *Principles of Instrumental Analysis*, Cengage Learning
- (72) Lazar, P.; Mach, R.; Otyepka, M. Spectroscopic Fingerprints of Graphitic, Pyrrolic, Pyridinic, and Chemisorbed Nitrogen in N-Doped Graphene. *J. Phys. Chem. C*, **2019**, 123, 10695-10702.
- (73) Amiri, A.; Ahmadi, G.; Shanbedi, M.; Savari, M.; Kazi, S. N.; Chew, B. T. Microwave-Assisted Synthesis of Highly-Crumpled, Few Layered Graphene and Nitrogen Doped Graphene for Use as High-Performance Electrodes in Capacitive Deionization *Sci. Rep.*, **2015**, 5, 17503.
- (74) Luo, J.; Jang, H. D.; Sun, T.; Xiao, L.; He, Z.; Katsoulidis, A. P.; Kanatzidis, M. G.; Gibson, J. M.; Huang, J. Compression and Aggregation-Resistant Particles of Crumpled Soft Sheets. *ACS Nano*, **2011**, 5, 8943-8949.
- (75) Kumar, M. P.; Kesavan, T.; Kalita, G.; Ragupathy, P.; Narayanan, T. N.; Pattanayak, D. K. On the large capacitance of nitrogen doped graphene derived by a facile route. *RSC Adv.*, **2014**, 4, 38689-38697.
- (76) McMichael, K. 2025. *Organic Chemistry- A "Carbonyl Early" Approach*, Libretexts.
- (77) Zaoralova, D.; Hruby, V.; Sedajova, V.; Mach, R.; Kupka, V.; Ugolotti, J.; Bakandritsos, A.; Medved', M.; Otyepka, M. Tunable Synthesis of Nitrogen Doped Graphene from Fluorographene under Mild Conditions. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2020**, 8, 4764-4772.
- (78) Liu, Y.; Shen, Y.; Sun, L.; Li, J.; Liu, C.; Ren, W.; Li, F.; Gao, L.; Chen, J.; Liu, F.; Sun, Y.; Tang, N.; Cheng, H. M.; Du, Y. Elemental superdoping of graphene and carbon nanotubes. *Nat. Commun.*, **2016**, 7, 10921.
- (79) Wang, Z.; Li, P.; Chen, Y.; Liu, J.; Tian, H.; Zhou, J.; Zhang, W.; Li, Y. Synthesis of nitrogen-doped graphene by chemical vapour deposition using melamine as the sole solid source of carbon and nitrogen. *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 2, 7396.
- (80) Jiang, F.; Zhang, J.; Li, N.; Liu, C.; Zhou, Y.; Yu, X.; Sun, L.; Song, Y.; Zhang, S.; Wang, Z. Nitrogen-doped graphene prepared by thermal annealing of fluorinated graphene oxide as supercapacitor electrode. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2019**, 94, 11, 3530-3537.
- (81) Kumar, N. A.; Nolan, H.; McEvoy, N.; Rezvani, E.; Doyle, R. L.; Lyonsb, M. E.

- G.; Duesberg, G. S. Plasma-assisted simultaneous reduction and nitrogen doping of graphene oxide nanosheets. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 4431.
- (82) Ding, W.; Sun, M.; Gao, B.; Liu, W.; Dinga, Z.; Anandan, S. A ball-milling synthesis of N-graphyne with controllable nitrogen doping sites for efficient electrocatalytic oxygen evolution and supercapacitors. *Dalton Trans.*, **2020**, *49*, 10958.
- (83) Khoshnam, M.; Farahbakhsh, J.; Zargar, M.; Mohammad, A. W.; Benamor, A.; Ang, W. L.; Mahmoudi, E., Alpha-Fe₂O₃/Graphene Oxide Powder and Thin Film Nanocomposites as Peculiar Photocatalysts for Dye Removal from Wastewater. *Sci. Rep.*, **2021**, *11*, 20378.
- (84) Marcano, D. C.; Kosynkin, D. V.; Berlin, J. M.; Sinitskii, A.; Sun, Z.; Slesarev, A.; Alemany, L. B.; Lu, W.; Tour, J. M. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano*, **2010**, *4*, 8, 4806–4814.
- (85) Matsoso, B. J.; Ranganathan, K.; Mutuma, B. K.; Leretholi, T.; Jonescd, G.; Coville, N. J. Time-dependent evolution of the nitrogen configurations in N-doped graphene films. *RSC Adv.*, **2016**, *6*, 106914.
- (86) Héctor, A. B.; Ahirton, C. C.; Mehrdad, Y. P.; Gabriela, A. V.; Marcos, F.; Pablo, F.; Andrónico, N. C.; Raquel, V.; Miguel, A. L. M. Synthesis of fluorinated graphene oxide by using an easy one-pot deoxyfluorination reaction. *J. Colloid Interface Sci.*, **2018**, *524*, 219-226.
- (87) 王映婷 (2024)。透過前驅物液滴以調控球狀石墨烯尺寸。國立中山大學化學系研究所碩士論文，高雄市。取 <https://hdl.handle.net/11296/889966>
- (88) Nie, Z.; Wu, K.; Zhan, X.; Yang, W.; Lian, Z.; Lin, S.; Wang, S. G.; Yin, Q. Palladium-catalyzed difluorocarbene transfer enables access to enantioenriched chiral spirooxindoles. *Nat. Commun.*, **2024**, *15*, 8510.
- (89) Zuo, D.; Zhang, T.; Zhao, J.; Luo, W.; Wang, C.; Li, P. Palladium-Catalyzed Regioselective [5 + 1] Annulation of Vinyl Aziridines/Epoxides with ClCF₂COONa. *Org. Lett.*, **2022**, *24*, 4630-4634.
- (90) Hu, C.; Wang, L.; Wu, Y.; Zheng, Y.; Fu, Y.; Du, Z. Synthesis of N-substituted phthalimides via Pd-catalyzed [4+1] cycloaddition reaction. *Chem. Commun.*, **2023**, *59*, 14839.
- (91) Hu, C.; Mou, D.; Zhang, X.; Fu, Y.; Huo, C.; Du, Z. Synthesis of 10H-indolo[1,2-a]indol-10-ones via palladium-catalyzed C-H bond activation and

- difluorocarbene transfer. *Org. Biomol. Chem.*, **2022**, *20*, 8120.
- (92) Pan, N.; Li, L.; Ding, J.; Wang, R.; Jin, Y.; Xia, C. A Schiff base/quaternary ammonium salt bifunctional graphene oxide as an efficient adsorbent for removal of Th(IV)/U(VI). *J. Colloid Interf. Sci.*, **2017**, *508*, 303-312.
- (93) Stergioua, A.; Vitoriaa, R. C.; Psarroub, M. N.; Economopoulosb, S. P.; Tagmatarchis, N. Functionalized graphene and targeted applications – Highlighting the road from chemistry to applications. *Prog. Mater. Sci.*, **2020**, *114*, 100683.
- (94) Eigler, S.; Hu, Y.; Ishiibe, Y.; Hirscha, A. Controlled functionalization of graphene oxide with sodium azide. *Nanoscale*, **2013**, *5*, 12136.
- (95) Atkins, P.; de Paula, J. 2018. Atkins' Physical Chemistry. Oxford University Press.
- (96) Laidler, K. J.; Meiser, J. H.; Sanctuary, B. C. 2003. Physical Chemistry. Brooks/Cole.
- (97) Smith, M. B.; March, J. 2013. March's Advanced Organic Chemistry. Wiley.
- (98) Carey, F. A.; Sundberg, R. J. 2007 Advanced Organic Chemistry Part A: Structure and Mechanisms. Springer.
- (99) March, J. 2007. Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure. Wiley.
- (100) House, J. E. 2007. Principles of Chemical Kinetics. Elsevier.
- (101) P.J. Linstrom and W.G. Mallard, Eds. 2025. NIST Chemistry WebBook. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD.
- (102) Dean, J. A. 2005. Lange's Handbook of Chemistry. McGraw-Hill.
- (103) Zmpitas, J.; Gross, J. Modified Stokes-Einstein Equation for Molecular Self-Diffusion Based on Entropy Scaling. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2021**, *60*, 4453-4459.
- (104) Okino, T. Quantum Effect on Elementary Process of Diffusion and Collective Motion of Brown Particles. *J. Mod. Phys.*, **2018**, *9*, 1007-1028.
- (105) Popov, A. V.; Agmon, N. Smoluchowski Theory as the Leading Term of Reversible Geminat Dissociation Kinetics. *Polish J. Chem.*, **2003**, *77*, 1659-1668.
- (106) Acik, M.; Lee, G.; Mattevi, C.; Pirkle, A.; Wallace, R. M.; Chhowalla, M.; Cho, K.; Chabal, Y. The Role of Oxygen during Thermal Reduction of Graphene Oxide Studied by Infrared Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 19761-19781.
- (107) Eigler, S.; Dotzer, C.; Hirsch, A.; Enzelberger, M.; Müller, P. Formation and Decomposition of CO₂ Intercalated Graphene Oxide. *Chem. Mater.*, **2012**, *24*, 1276-

1282.

- (108) Klemeyer, L.; Park, H.; Huang, J. Geometry-Dependent Thermal Reduction of Graphene Oxide Solid. *ACS Mater. Lett.*, **2021**, 3, 511-515.
- (109) Tang, H.; Ehlert, G. J.; Lin, Y.; Sodano, H. A. Highly Efficient Synthesis of Graphene Nanocomposites. *Nano. Lett.*, **2012**, 12, 84-90.
- (110) Liu, W.; Speranza, G. Tuning the Oxygen Content of Reduced Graphene Oxide and Effects on Its Properties. *ACS Omega*, **2021**, 6, 6195-6205.
- (111) Yoshii, T.; Nishikawa, G.; Prasad, V. K.; Shimizu, S.; Kawaguchi, R.; Tang, R.; Chida, K.; Sato, N.; Sakamoto, R.; Takatani, K.; Rodri'guez, D. M.; Skorna, P.; Scholtzova', E.; Szilagyi, R. K.; Nishihara, H. Quantitative and qualitative analysis of nitrogen species in carbon at the ppm level.
- (112) Das, N. K.; Santra, S.; Naik, P. K.; Vasa, M. S.; Raj, R.; Bose, S.; Banerjee, T. Evaluation of Thermophysical Properties and Thermal Performance of Amine-Functionalized Graphene Oxide/Deep Eutectic Solvent Nanofluids as Heat-Transfer Media for Desalination Systems. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2023**, 11, 5376-5389.
- (113) Gangopadhyay, B.; Mallik, A.; Ali, M. S.; Halder, A.; Layek, R.; Karmakar, D.; Karmakar, S.; Dutta, K.; Das, T. D.; Panda, S.; Kumbhakar, P.; Chattopadhyay, D. Thermal Effects on Electrochemical Performance of Copper Oxide Nanoparticles Decorated Amine-Functionalized Graphene Oxide for Ultrahigh Energy Density Supercapacitor with Real-Life Application. *J. Phys. Chem. C*, **2023**, 127, 21940-21953.
- (114) 陳孟澤 (2023)。具特殊介面性質的氟化皺褶還原氧化石墨烯 [未出版之專題生學士小論文]。國立中山大學化學系