

# 石墨烯/银纳米复合材料的制备及其影响因素研究\*

范冰冰<sup>1)2)</sup> 郭焕焕<sup>1)</sup> 李稳<sup>1)</sup> 贾瑜<sup>2)</sup> 张锐<sup>1)3)†</sup>

1) (郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450001)

2) (郑州大学物理工程学院, 郑州 450001)

3) (郑州航空工业管理学院, 郑州 450053)

(2013年2月20日收到; 2013年3月25日收到修改稿)

以硝酸银、鳞片石墨为原料, 在强碱环境下, 制备得到石墨烯/银纳米复合材料, 采用 X 射线衍射、红外吸收光谱、透射电子显微镜、紫外可见分光光度计对所制备的石墨烯/银纳米复合材料进行了表征. 结果表明: 氧化石墨烯和银离子在强碱 NaOH 的作用下, 氧化石墨烯失去部分含氧官能团, 被部分还原为石墨烯 (rGO), 银离子被还原为纳米银颗粒, 均匀分布在氧化石墨烯片层表面, 颗粒大小和分布受硝酸银用量、反应温度、NaOH 的加入顺序及前驱物混合方式等因素影响, 在 GO 与 Ag 粒子质量比为 1 : 1.08 时, 负载在石墨烯片层上的银纳米颗粒集中在 12 nm 左右.

**关键词:** 石墨烯/银纳米复合材料, 强碱溶液

**PACS:** 81.05.ue, 81.07.-b, 06.60.Ei

**DOI:** 10.7498/aps.62.148101

## 1 引言

氧化石墨烯 (GO) 具有石墨烯的类似结构, 表面含有丰富的羰基、环氧基、羧基、羟基等含氧基团<sup>[1]</sup>, 由于氧化石墨烯单层碳原子结构及亲水性强的特点, GO 成为工业化合成化学转换石墨烯 (CCG) 的最佳选择. 不仅如此, GO 还是合成化学改性石墨烯 (CMG) 的重要前驱体材料<sup>[2,3]</sup>, 近年来, 越来越多的科学家致力于以氧化石墨烯为前驱体合成石墨烯/聚合物、石墨烯/金属或石墨烯/金属氧化物纳米复合材料, 并研究其性能与应用价值<sup>[4-10]</sup>.

石墨烯-银纳米粒子复合材料以其在纳米电子学<sup>[4]</sup>、催化<sup>[11,12]</sup>、抗菌<sup>[13]</sup>、表面增强拉曼<sup>[14,15]</sup>、化学发光分析<sup>[16]</sup>等方面的优越性能和潜在应用得到了广泛关注. 由于石墨烯片层间的范德华力作用, 石墨烯具有不可逆的团聚趋势, 而存在于石墨烯

层间的银粒子正好起到分离邻近石墨烯片层, 防止发生团聚的作用<sup>[17]</sup>. Yu 等<sup>[18]</sup>采用葡萄糖作还原剂, 制备得到 25 nm 左右的 Ag 颗粒, 研究发现: 随着硝酸银用量增加, 银颗粒尺寸增大, 尺寸分布变宽. Tian 等<sup>[19]</sup>在 NaOH 溶液中, 80 °C 条件下反应 10 min, 制备得到了 rGO-Ag 复合材料. Kim 等<sup>[20]</sup>在稳定剂 PVP 和偶联剂 APTMS 存在的氧化石墨烯水溶液中, 利用肼作为还原剂, 制备了直径 2—5 nm 银纳米粒子的石墨烯-银纳米粒子复合材料. Yuan 等<sup>[21]</sup>采用柠檬酸钠为还原剂和稳定剂, 制备得到 20—25 nm 银粒子的石墨烯-银纳米复合材料. 但多数研究需要复杂的合成步骤, 耗时多, 或大量使用有毒有害的还原剂、稳定剂等.

本工作以硝酸银为前驱体, 氧化石墨烯为载体, 在 NaOH 溶液中一步快速合成石墨烯/银 (rGO/Ag) 纳米复合材料, 并分析硝酸银用量、反应温度、氢氧化钠的加入顺序、前驱体的混合方式对复合材料结构形貌的影响.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 50972132) 和 2012 年度河南省科技创新杰出人才计划资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zhangray@zzu.edu.cn

## 2 实验

### 2.1 药品和仪器

磷片石墨 (99.99%, 325 目, 青岛恒利得石墨有限公司)、高锰酸钾 (99.5%, 烟台市双双化工有限公司)、硝酸钠 (AR, 天津市风船化学试剂科技有限公司)、浓硫酸 (开封市芳晶化学试剂有限公司)、过氧化氢 (AR, 天津市化学试剂三厂)、集热式恒温加热磁力搅拌器 (DF-101S, 巩义市英峪仪器厂)、离心机 (H-1650, 湖南湘仪实验仪器公司)、紫外-可见光光度计 (VU-1800, 上海美谱达仪器有限公司)、拉曼光谱仪 (HR-800, Horiba Jobin Yvon)、X 射线衍射仪 (XRD, XD-3X, 北京普析通用有限公司)、透射电子显微镜 (TEM, Tecnai G2 20s-twin, FEI 公司)、傅里叶变换红外光谱仪 (Nicolet iS 10, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司)。

### 2.2 实验内容

#### 2.2.1 氧化石墨烯的制备

采用改进的 Hummers 法合成氧化石墨烯, 具体过程如下:

将 2.0 g 硝酸钠、2 g 磷片石墨加入至 92 mL, 0 °C 的浓硫酸中, 搅拌 15 min, 使分散均匀; 缓慢加入 12 g 高锰酸钾, 并保证混合液温度不超过 5 °C, 溶液颜色由黑色变为墨绿色, 在冰浴反应 2 h; 将反应移至 35 °C 恒温水浴中继续反应 2 h, 再向反应液中缓慢滴加 160 mL 去离子水, 产生红棕色气体, 混合液变为深褐色; 最后混合液在 95 °C 水浴中反应 30 min, 并在室温下加入 400 mL 去离子水稀释, 滴加 20 mL 过氧化氢溶液还原过量的高锰酸钾, 反应液最终变为亮黄色; 经酸洗、水洗、真空干燥后, 得到氧化石墨固体; 氧化石墨在去离子水中超声分散 1 h, 配制 0.25 mg/mL 的氧化石墨烯悬浮液。

#### 2.2.2 反应温度对石墨烯/银复合材料的影响

取 28 mL GO 悬浮液, 滴加 7 mL 硝酸银溶液 (10 mmol/L), 超声混合 30 min, 再将以上前驱体混合液转移至 0 °C, 30 °C, 50 °C, 70 °C, 90 °C 水浴中, 在强机械搅拌作用下, 滴加 7 mL NaOH (4 mol/L) 溶液, 反应 11 min 后, 将固体离心、水洗至中性, 即

得到石墨烯/银 (rGO/Ag) 重新分散于去离子水中, 100 W 功率下超声处理 20 min, rGO/Ag 重新分散为均匀悬浮液, 4 °C 冷藏待用。

#### 2.2.3 硝酸银用量对 rGO/Ag 的影响

在超声作用下, 向 28 mL GO 悬浮液中加入 3.5, 7, 14 mL 硝酸银溶液 (10 mmol/L), 超声混合 30 min, 再将前驱体混合液转移至 70 °C 水浴中, 按照上述实验方案得到不同银含量的 rGO/Ag 复合材料。

#### 2.2.4 氢氧化钠加入方式对 rGO/Ag 的影响

按照上述实验方案, 分别采用 NaOH 逐滴加入到前驱体 (GO 和 AgNO<sub>3</sub> 混合液) 中, 或将前驱体逐滴加入到 NaOH 溶液中, 对比 NaOH 在反应中的作用。

#### 2.2.5 前驱体混合方式对 rGO/Ag 的影响

按照上述实验方案, 前驱体采用两种处理方式: 100 W 超声混合 30 min, 机械搅拌 (600 r/min) 30 min。

## 3 结果与讨论

### 3.1 反应温度对石墨烯/银复合材料的影响

从不同温度下合成的石墨烯/银纳米复合材料物相图中 (图 1) 可以看出, rGO/Ag 在  $2\theta = 10^\circ$  左右的衍射峰基本消失, 氧化石墨烯被部分还原。当反应温度低于 50 °C 时, 复合材料中出现了 Ag<sub>2</sub>O,

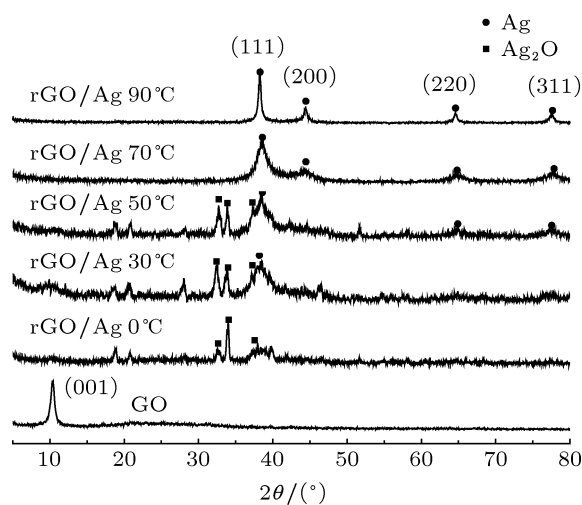


图 1 rGO/Ag 纳米复合材料及氧化石墨烯的 XRD 图谱

Ag 和部分还原的氧化石墨烯三种物相. 当反应温度高于  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,  $\text{Ag}_2\text{O}$  相消失, 只有银单质的物相, 其中  $2\theta$  在  $38.3^{\circ}$ ,  $44.4^{\circ}$ ,  $64.6^{\circ}$ ,  $77.6^{\circ}$  的衍射峰分别对应 Ag 面心立方 (111), (200), (220), (311) 晶面 (JCPDS NO. 01-087-0597)<sup>[22,23]</sup>, 而且随合成温度升高, 银粒子晶面衍射峰半峰宽逐渐减小, 说明复合材料中的银粒子晶粒度增大, 高温促进银晶粒生长. 图 2 给出了各样品的紫外 - 可见吸收光谱图, 与 XRD 结果类似, 在  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下, rGO/Ag 在  $400\text{ nm}$  左右银纳米颗粒的吸收峰极弱, 这可能是由于低温下银纳米颗粒结晶度过低导致. 随反应温度的升高, 银晶粒尺寸及结晶度增加, 使得吸收波长产生红移, 而  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  合成的 rGO/Ag 分别在  $400$ ,  $407\text{ nm}$  处出现较强的吸收峰.

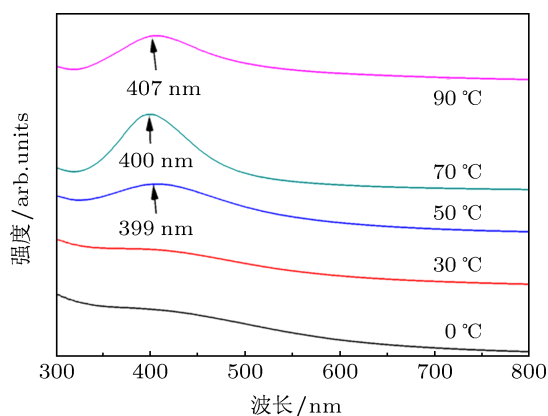


图 2 不同温度下合成的 rGO/Ag 悬浮液的 UV-vis 吸收光谱图

### 3.2 硝酸银用量对 rGO/Ag 的影响

图 3 是反应温度为  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 不同硝酸银用量下, rGO/Ag 纳米复合材料的 TEM 图及对应的银颗粒粒径分布图. 从 TEM 图片中可以看出: 纳米银可以均匀负载在石墨烯片层上, 且随着  $\text{AgNO}_3$  用量的提高, 银颗粒在石墨烯片层的负载量逐渐增多, 但对银颗粒平均尺寸影响较小, 均在  $12\text{ nm}$  左右, 与文献 [18] 中结果一致, 这可能是随着  $\text{Ag}^+$  浓度的增加, 溶液中游离  $\text{Ag}^+$  数量增加, 导致附着在石墨烯表面的个别 Ag 颗粒异常长大, 但由于石墨烯在层间限制作用, 银颗粒的平均尺寸变化较小.

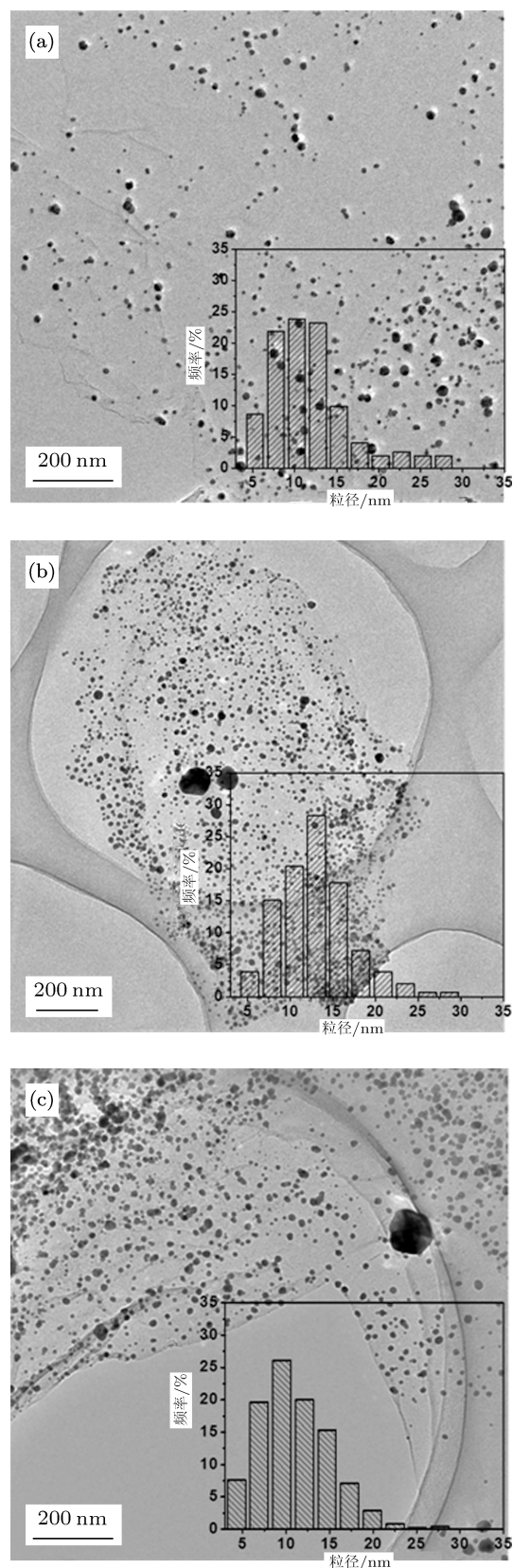


图 3 石墨烯/Ag 纳米复合材料的 TEM 图及银颗粒粒径分布图 硝酸银用量分别为 (a)  $3.5\text{ mL}$ ; (b)  $7.0\text{ mL}$ ; (c)  $14.0\text{ mL}$

图 4 是石墨原料、氧化石墨烯及 rGO/Ag 复合材料的红外光谱图, 从图中可以看出, 鳞片石墨经氧化后, GO 在  $3416\text{ cm}^{-1}$  处出现  $\text{—OH}$  的伸缩振动峰,  $1732\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{COOH}$  中  $\text{C=O}$  的伸缩振动峰,  $1629\text{ cm}^{-1}$  为碳环振动峰,  $1392\text{ cm}^{-1}$  为  $\text{C—OH}$  弯曲振动峰,  $1228\text{ cm}^{-1}$  左右为  $\text{C—O—C}$  振动峰,  $1089\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{C—O}$  伸缩振动峰,  $1041\text{ cm}^{-1}$  出现  $\text{C—OH}$  伸缩振动峰<sup>[5,24,25]</sup>. 而 rGO/Ag 复合材料中大部分的吸收峰消失, 只在  $1583, 1392, 1041\text{ cm}^{-1}$  处保留一定的吸收峰, 其中后两者均是由  $\text{—OH}$  导致,  $1583\text{ cm}^{-1}$  是碳键  $\text{sp}^3$  杂化向  $\text{sp}^2$  杂化转移导致, 这说明经还原后, rGO/Ag 复合材料中银纳米颗粒与残留的羟基官能团可能存在一定的相互作用, 且 rGO 向石墨烯结构转化.

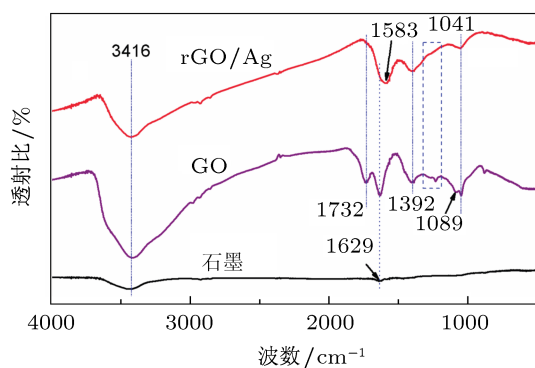


图 4 石墨原料, GO 及 rGO/Ag( $\text{AgNO}_3$ : 7 mL) 的红外光谱图

### 3.3 NaOH 加入方式及前驱体混合方式对 rGO/Ag 的影响

图 5(a) 是将氧化石墨烯与硝酸银的前驱体混合液滴加至 NaOH 溶液中获得 rGO/Ag 纳米复合材料, 图 5(b) 是将 NaOH 溶液滴加至前驱体中获得 rGO/Ag 纳米复合材料. 从图 5(a) 可以看出, Ag 颗粒分布较均匀, 这是因为前驱体溶液中  $\text{Ag}^+$  被氧化石墨烯表面的羟基及羧基官能团吸附, GO 表面  $\text{—OH}$  具有弱还原性, 使  $\text{Ag}^+$  发生极弱的还原, 形成银原子<sup>[26]</sup>, 当将混合液滴入到强碱环境中时, 氧化石墨烯与银离子之间的氧化还原反应加速, 从而迅速形成均匀的纳米银颗粒. 而将强碱逐滴加入前驱体时, 容易形成大的颗粒团聚, 导致银颗粒尺寸分布较宽.

图 6 是分别是对前驱体进行超声混合和机械

搅拌混合条件下, 制备得到的石墨烯/Ag 纳米复合材料的 TEM 照片. 图 6(a) 中, 前驱体经过超声波处理, 纳米 Ag 颗粒能够均匀负载在石墨烯表面, 且颗粒大小较均匀 (平均粒径为  $14\text{ nm}$ ). 仅在普通机械搅拌下混合前驱体 GO 和硝酸银溶液, 得到产物中银颗粒较大 (约  $16\text{ nm}$ ), 且尺寸大小不一 ( $6\text{—}24\text{ nm}$ ). 结果表明: 经超声波混合的前驱体相对于机械搅拌混合更容易得到颗粒均匀, 尺寸分布窄的银颗粒负载石墨烯结构, 这可能是超声波的空化作用产生强大的冲击波和微射流, 在液固界面之间产生强大的冲击作用, 前驱体中  $\text{Ag}^+$  成核均匀、完整、光洁, 从而在碱环境中形成颗粒均匀的银粒子<sup>[27,28]</sup>.

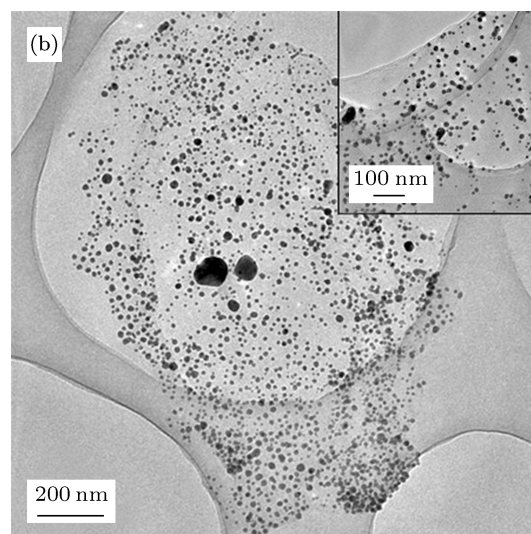
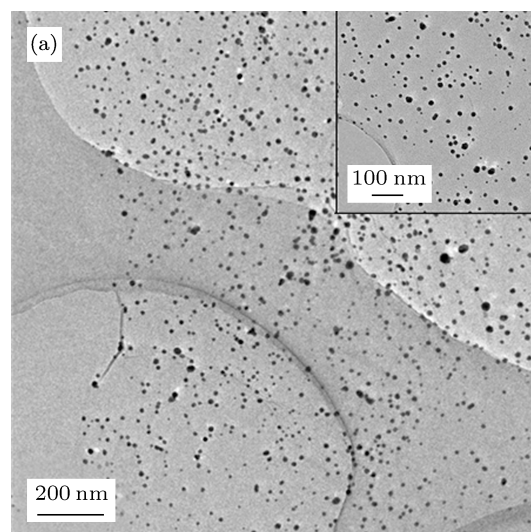


图 5 rGO/Ag 纳米复合材料的 TEM 图 (a) 前驱体滴加至 NaOH 溶液中; (b) NaOH 滴加至前驱体中



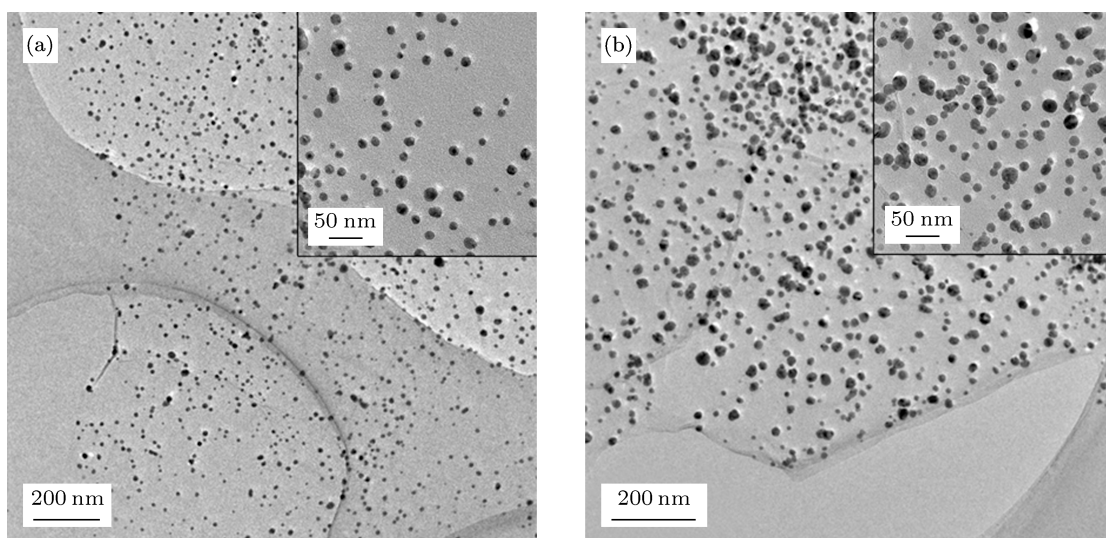


图6 氧化石墨烯/Ag 纳米复合材料的 TEM 照片 (a) 超声混合前驱体; (b) 机械搅拌混合前驱体

## 4 结 论

本工作以硝酸银、氧化石墨烯为前驱体, 在 NaOH 溶液中, 70 °C 反应条件下, 采用超声分散, 制备得到 12 nm 左右银纳米离子均匀负载的石墨烯/银纳米复合材料. 硝酸银的添加量直接影响 rGO/Ag 中银的负载率及颗粒尺寸分布, 但对银颗

粒的平均尺寸影响较小, rGO/Ag 中石墨烯被部分还原, 表面仍有较多的羟基官能团. 采用超声分散相对于机械搅拌制备得到的银颗粒平均尺寸较小, 前驱体 GO 与硝酸银溶液滴入 NaOH 溶液中, 制备得到的尺寸分布窄, 粒径小的银颗粒负载石墨烯结构.

- [1] Chen D, Feng H, Li J 2012 *Chem. Rev.* **112** 6027
- [2] Wilson N R, Pandey P A, Beanland R, Young R J, Kinloch I A, Gong L, Liu Z, Suenaga K, Rourke J P, York S J, Sloan J 2009 *ACS Nano* **3** 2547
- [3] Huang L X, Chen Y F, Li P J, Huang R 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 158101 (in Chinese) [黄乐旭, 陈远富, 李萍剑, 黄然 2012 物理学报 **61** 158101]
- [4] Pasricha R, Gupta S, Srivastava A K 2009 *Small* **5** 2253
- [5] Chandra S, Bag S, Bhar R, Pramanik P 2011 *J. Nanopart. Res.* **13** 2769
- [6] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, Kohlhaas K M, Zimney E J, Stach E A, Piner R D, Nguyen S B T, Ruoff R S 2006 *Nature* **442** 282
- [7] Kim H, Abdala A A, Macosko C W 2010 *Macromolecules* **43** 6515
- [8] Chen S, Zhu J, Wu X, Han Q, Wang X 2010 *ACS Nano* **4** 2822
- [9] Zhi Y, Gao R, Hu N, Chai J, Cheng Y, Zhang L, Wei H, Kong E S W, Zhang Y 2011 *Nano-Micro. Lett.* **4** 1
- [10] Mao F, Zhang C, Zhang Y W, Zhang F S 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 076101
- [11] Li J, Liu C 2010 *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010** 1244
- [12] Yu H L, Zhu J Q, Cao W X, Han J C 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 028201 (in Chinese) [于海玲, 朱嘉琦, 黄文鑫, 韩杰才 2013 物理学报 **62** 028201]
- [13] Ciobanu C, Massuyeau F, Constantin L, Predoi D 2011 *Nanoscale Res. Lett.* **6** 1
- [14] Chen J, Zheng X, Wang H, Zheng W 2011 *Thin Solid Films* **520** 179
- [15] Geng Z, Liu W, Wang X, Yang F 2011 *Sensors Actuat. A: Phys.* **169** 37
- [16] He Y, Cui H 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 9086
- [17] Subrahmanyam K, Manna A K, Pati S K, Rao C 2010 *Chem. Phys. Lett.* **497** 70
- [18] Yu M, Liu P R, Sun Y J, Liu J H, An J W, Li S M 2012 *J. Inorg. Mater.* **27** 89
- [19] Tian J, Liu S, Zhang Y, Li H, Wang L, Luo Y, Asiri A M, Al-Youbi A O, Sun X 2012 *Inorg. Chem.* **51** 4742
- [20] Kim K S, Kim I J, Park S J 2010 *Synthetic. Met.* **160** 2355
- [21] Yuan W, Gu Y, Li L 2012 *Appl. Surf. Sci.* **261** 753
- [22] Ma J, Zhang J, Xiong Z, Yong Y, Zhao X 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 3350
- [23] Baby T T, Ramaprabhu S 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 9702
- [24] Xu Y, Bai H, Lu G, Li C, Shi G 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 5856
- [25] Moon G, Park Y, Kim W, Choi W 2011 *Carbon* **49** 3454
- [26] Tian J, Liu S, Zhang Y, Li H, Wang L, Luo Y, Asiri A M, Al-Youbi A O, Sun X 2012 *Inorg. Chem.* **51** 4742
- [27] Yaminsky V, Yaminskaya K, Pertsov A, Shchukin E 1991 *Kolloidnyi Zhurnal* **53** 100
- [28] Qiu T, Zhang X, Li Y 1994 *Int. Sugar. J.* **96** 523

# Preparation and influencing factors of graphene-silver nanocomposites<sup>\*</sup>

Fan Bing-Bing<sup>1)2)</sup> Guo Huan-Huan<sup>1)</sup> Li Wen<sup>1)</sup> Jia Yu<sup>2)</sup> Zhang Rui<sup>1)3)†</sup>

1) ( College of Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China )

2) ( Department of Physics Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China )

3) ( Zhengzhou Institute of Aeronautical Industry Management, Zhengzhou 450053, China )

( Received 20 February 2013; revised manuscript received 25 March 2013 )

## Abstract

Graphene/silver nanocomposites are synthesized in the presence of sodium hydroxide, with graphene oxide and AgNO<sub>3</sub> used as the raw materials. X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and transmission electronic electron microscope, UV-vis spectrophotometer are used to characterize the obtained composites. Results indicate that the graphene oxide is partially reduced to graphene sheets, silver ions are reduced to silver nanoparticles and distributed on the graphene sheets uniformly. The action temperature, quantity of silver nitrate, adding order of NaOH and the way of mixing precursors have an influence on the silver size and particulate size distribution. The size distribution of Ag nanoparticles is centred at 12 nm under a suitable number of silver ions.

**Keywords:** graphene/Ag nanocomposites materials, alkali solution

**PACS:** 81.05.ue, 81.07.—b, 06.60.Ei

**DOI:** 10.7498/aps.62.148101

---

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50972132), and the Programs of 2012 Henan Provincial Invention Fund for Outstanding Talents.

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: zhangray@zzu.edu.cn