

石墨烯-银纳米粒子复合材料的制备及表征

于 美¹, 刘鹏瑞¹, 孙玉静², 刘建华¹, 安军伟¹, 李松梅¹

(1. 北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 空天先进材料与服役教育部重点实验室, 北京 100191; 2. 国家知识产权局 专利审查协作中心, 北京 100088)

摘 要: 以无毒、绿色的葡萄糖为还原剂, 在没有稳定剂、温和的液相反应条件下, 同时还原氧化石墨和银氨溶液中的银氨离子, 原位制备石墨烯-银纳米粒子复合材料. 采用 X 射线衍射、红外吸收光谱、拉曼光谱、扫描电镜和透射电子显微镜对所制备的石墨烯-银纳米粒子复合材料进行了表征. 结果表明: 氧化石墨和银离子在反应过程中同时被葡萄糖还原, 银纳米粒子均匀分布于石墨烯片层之间, 生成的银纳米粒子中大多数存在着孪晶界, 银纳米粒子的大小和分布受硝酸银用量的影响, 在合适的银离子浓度下, 负载在石墨烯片层上的银纳米粒子的粒径分布集中在 25 nm 左右; 复合材料中石墨烯的拉曼信号由于银粒子的存在增强了 7 倍.

关 键 词: 石墨烯; 银纳米粒子; 复合材料; 拉曼光谱

中图分类号: TB33

文献标识码: A

Fabrication and Characterization of Graphene-Ag Nanoparticles Composites

YU Mei¹, LIU Peng-Rui¹, SUN Yu-Jing², LIU Jian-Hua¹, AN Jun-Wei¹, LI Song-Mei¹

(1. Key Laboratory of Aerospace Materials and Performance, Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China; 2. State Intellectual Property Office of the People's Republic of China, Beijing 100088, China)

Abstract: Graphene-Ag nanoparticles composites were prepared by one step *in situ* synthesis method, using nontoxic green glucose as reducer. Graphite oxide and ammoniacal silver ions were reduced at the same time without stabilizing agent under mild reaction conditions of aqueous solution. X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), Raman spectroscopy, scanning electronic microscope (SEM), and transmission electronic electron microscope (TEM) were used to characterize the resulting composites. The results of analysis indicate that graphite oxide and ammoniacal silver ions are reduced by glucose simultaneously. Ag nanoparticles (AgNPs) uniformly distribute in the graphene sheets, and most of AgNPs show twin boundary. The quantity of silver nitrate influences the size and range of sizes of the AgNPs. The range of sizes of AgNPs on the graphene sheets centralizes at 25 nm under a suitable concentration of silver ions. The intensities of the Raman signals of graphene in the composites increase 7 fold by the loaded AgNPs.

Key words: graphene; Ag nanoparticles; composites; Raman spectrum

石墨烯-金属纳米粒子复合材料以其在纳米电子学、化学传感器、能量储存、催化等方面的优异性能和潜在应用得到了广泛关注^[1-2]. 由于片层间

的范德华力的作用, 石墨烯有不可逆团聚的趋势, 而存在于石墨烯层间的金属纳米粒子正好起到分离邻近石墨烯片层, 防止发生团聚的作用^[3-5].

收稿日期: 2011-04-07; 收到修改稿日期: 2011-06-07

基金项目: 国家自然科学基金(51001007) National Natural Science Foundation of China (51001007)

作者简介: 于 美(1981-), 女, 博士, 副教授. E-mail: yumei@buaa.edu.cn

通讯作者: 刘建华, 教授. E-mail: liujh@buaa.edu.cn

Ag 纳米粒子由于其特殊的电子结构和巨大的比表面积使得它在化学反应的催化、表面增强拉曼散射、传感、生物标记、抗菌等方面有着重要的应用^[6-9], 因此, 石墨烯-银纳米粒子复合材料的制备成为研究的热点. Kim 等^[10]在稳定剂和偶联剂(PVP(聚吡咯烷酮)和 APTMS(3-氨丙基三甲氧基硅氧烷))存在的氧化石墨烯水溶液中, 利用肼作为还原剂制备了 $\phi 2\sim 5$ nm 银纳米粒子的石墨烯-银纳米粒子复合材料. Shen 等^[11]利用硼氢化钠和乙二醇的混合还原剂制备了石墨烯-银纳米粒子复合材料. Manash 等^[12]使用硼氢化钠同时还原银离子和氧化石墨烯制得了复合材料. Pasricha 等^[13]在没有加入还原剂的条件下, 在加热的 KOH 溶液中使氧化石墨烯上负载银纳米粒子, 研究指出氧化石墨烯边缘上的羟基在银离子还原过程中起着关键的作用.

上述石墨烯-银纳米粒子复合材料的制备过程中需要使用有毒的强还原剂肼和硼氢化钠或是要求在强腐蚀性条件下进行. 本工作利用无毒、绿色的还原剂葡萄糖, 在没有稳定剂存在的反应条件下, 同时还原氧化石墨烯和银氨溶液中的银氨离子, 原位形成石墨烯-银纳米粒子复合材料, 并对复合材料进行了表征, 考察硝酸银用量对银纳米粒子大小、分布的影响.

1 实验

1.1 材料

天然鳞片石墨粉由青岛莱西石墨胶体厂生产, NaNO_3 (分析纯)由天津市津利精细化工研究所生产, KMnO_4 、浓 H_2SO_4 、 HCl 、 H_2O_2 (30%)、 AgNO_3 和葡萄糖均由北京化工厂生产.

1.2 氧化石墨(GO)的制备

制备氧化石墨采用 Hummers 法^[14], 具体过程为: 将 10 g 天然鳞片石墨和 5 g 硝酸钠分散于 230 mL 浓硫酸中, 在冰浴条件下缓慢地将 30 g 高锰酸钾加入到反应溶液中, 加入过程中反应溶液的温度控制在 15°C 以下. 反应溶液在低温反应一段时间后, 将反应溶液温度升高到 35°C 左右, 保持 30 min 后, 将 460 mL 的去离子水加入到反应溶液中, 在此过程中控制溶液温度在 100°C 以下. 去离子水加入完毕后, 将反应溶液加热到 98°C 并保持 30 min. 反应结束后将 1400 mL 的去离子水和 50 mL 的 H_2O_2 加入到溶液中. 在溶液温热时过滤并用去离子水反复洗涤 4~5 次直到滤液中检测不到硫酸根离子(用 BaNO_3 检验), 将所得产物在 60°C 下真空干燥 24 h.

1.3 石墨烯-银纳米粒子复合材料的制备

取 100 mg 氧化石墨粉末分散在 50 mL 去离子水中, 超声 1 h 使得氧化石墨充分分离. 配置银氨溶液, 将 0、40、105、236 mg 的 AgNO_3 溶解于 5 mL 去离子水中, 并将 3% 的氨水滴入 AgNO_3 水溶液中直到 $\text{AgOH}/\text{Ag}_2\text{O}$ 沉淀刚好消失. 在 50°C 下将刚刚配置好的银氨溶液与氧化石墨烯水溶液搅拌混合 30 min, 然后加入 50 mL 含有 1 g 葡萄糖的水溶液, 将混合溶液升温到 95°C . 混合溶液在 95°C 下搅拌反应 1 h, 待反应溶液自然冷却后, 用乙醇和去离子水对产物进行多次洗涤过滤, 将所得产物置于 60°C 下真空干燥 24 h. 将所得产物标记为 GNs、GNs-Ag-1、GNs-Ag-2、GNs-Ag-3.

1.4 石墨烯-银纳米粒子复合材料的表征

利用 X 射线衍射仪(日本 Rigaku(理学)公司生产, $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.15418$ nm, 工作电压 40 kV, 电流 40 mA)对样品进行物相分析, 扫描范围为 $5^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速率为 $5^\circ/\text{min}$; 使用 AVATAR 360 FT-IR, Nicolet 红外光谱仪对样品进行红外光谱分析; 利用激光共焦拉曼光谱仪(LabRAM HR800, 氦氛激光器, 波长为 632.8 nm)对样品进行拉曼光谱测试. 利用扫描电子显微镜(XL30 S-FEG, SIRION, JAPAN)、透射电子显微镜(JEOL JEM-2100)进行样品的形貌、结构观察.

2 结果与讨论

图 1 为石墨原料(graphite)和通过 Hummers 法制备的氧化石墨(GO)的 XRD 图谱. 图 1(a)中 26.4° 和 54.6° 的衍射峰分别对应着石墨原料的(002)和(004)晶面, 根据布拉格方程 $2d\sin\theta = \lambda$ 计算可得(002)晶面间距 d_{002} 为 0.3370 nm. 图 1(b)是氧化石墨的 XRD 图谱, 比较(a)(b)两图谱, 可以发现, 石墨原料经氧化后, 石墨的(002)衍射峰完全消失, 而在 11.6° 附近

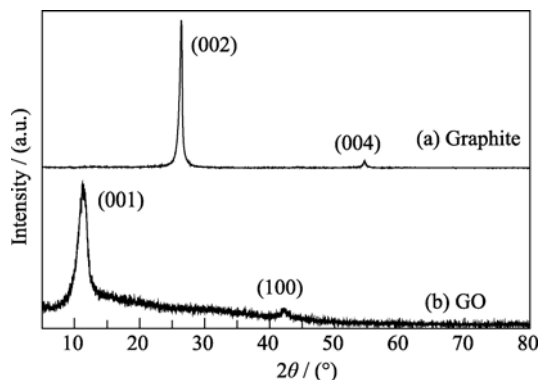


图 1 石墨原料(a)和氧化石墨(b)的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of graphite (a) and GO (b)

出现了明显的氧化石墨(001)衍射峰^[14]. 根据计算可知氧化石墨的(001)晶面间距 d_{001} 为 0.7622 nm, 而氧化石墨在 42.3° 的衍射峰应归因于残余石墨的(100)衍射峰. 氧化石墨的片层间距(0.7622 nm)相比于石墨的片层间距(0.3370 nm)增大, 说明在石墨片层中插入了大量含氧基团^[14-16], 从而使片层间距增大.

图2为添加和未添加 AgNO_3 的氧化石墨经过葡萄糖还原后产物的 XRD 图谱. 在 GNs(未添加 AgNO_3)中, 氧化石墨的(001)衍射峰已经消失, 在 19.9° 出现石墨烯的特征散射峰^[17], 其对应 d 值为 0.4614 nm. 反应得到的石墨烯相比于氧化石墨的层间距(0.7622 nm)已有明显减小, 但是比原始石墨(002)的晶面间距(0.3370 nm)大一些, 这说明还原剂已经将氧化石墨片层中的含氧基团还原, 但石墨片层中仍然存在少量的未被还原的基团使得层间距较原始石墨要大一些. 在 GNs-Ag-1、GNs-Ag-2 和 GNs-Ag-3 中, 对照 PDF 卡片 04-0783, 在 37.7° 、 44.1° 、 64.2° 和 77.1° 分别出现了 Ag 的(111)、(200)、(220)和(311)衍射峰, 通过计算可得不同晶面的间距分别为 $d_{111}=0.238$ nm、 $d_{200}=0.205$ nm、 $d_{220}=0.145$ nm、 $d_{311}=0.124$ nm. 说明添加 AgNO_3 的氧化石墨经过葡萄糖还原后生成了石墨烯-银纳米粒子复合材料. 另外, GNs-Ag-1、GNs-Ag-2 和 GNs-Ag-3 的 XRD 图谱中没有氧化石墨、石墨或是石墨烯衍射峰的出现, 这说明由于银粒子的生成使得氧化石墨有序的层状结构或者是形成的石墨烯之间有序堆砌被破坏, 比如石墨片层发生了剥离^[4]或是由于银纳米粒子插入到了石墨片层中间, 而银纳米粒子的粒径以及分布情况的不同造成石墨片层之间间距的无规律变化. 不论在这些产物中碳片的最终状态是氧化石墨烯还是石墨烯, 可以肯定石墨片层在产物

中的堆砌是无序的.

图3为 GO、GNs 和 GNs-Ag-2 的红外可见光谱图. 利用葡萄糖作为还原剂还原生成的 GNs 和 GNs-Ag-2 的红外光谱相对于 GO, 在 1726 cm^{-1} 处羧基中 $\text{C}=\text{O}$ 的吸收峰、 1400 cm^{-1} 处 $\text{C}-\text{OH}$ 的吸收峰、环氧的吸收峰明显变弱, $1230\sim 1170\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰完全消失, 这说明还原剂在一定程度上还原了氧化石墨. GNs-Ag-2 相比于 GNs, 其 1726 cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰、 1400 cm^{-1} 处 $\text{C}-\text{OH}$ 的吸收峰、 1047 cm^{-1} 处环氧的吸收峰进一步变弱, $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{OH}$ 的吸收峰几乎消失. 这一现象表明, 石墨片层上银纳米粒子的形成对氧化石墨的还原有一定促进作用, 这可能是由于负载在石墨片层上的银纳米粒子具有独特电子结构和优异的导电性促进了还原剂和氧化石墨之间的电子交换^[4,18].

图4为 GO、GNs 和 GNs-Ag-2 的拉曼光谱图. 由图4(a)中可见, GO 样品分别在 1355 和 1590 cm^{-1} 处出现了 D 峰和 G 峰. D 峰为布里渊区的边界模, 它的出现可能是由于经过了剧烈的氧化过程后石墨烯片层内的碳原子杂化状态发生了很大的变化, 即经过氧化石墨烯片层内部分碳原子由 sp^2 杂化状态转变为 sp^3 杂化状态导致 sp^2 区域减少而造成的^[19]; G 峰是由 $\text{C}-\text{C}$ 间的伸缩振动而产生的 E_{2g} 模. 图4(b)GNs 中同样只有 D 峰和 G 峰, 但峰的强度比存在明显差别. 表1为 GO、GNs 和 GNs-Ag-2 的 D 峰和 G 峰的比值, 从表中可见, GNs 的 D 峰/G 峰比值比 GO 的要大, 这是由于氧化石墨被葡萄糖还原后, 其片层中大量的 sp^3 杂化的碳原子重新转变为 sp^2 杂化的碳原子, 经过转变而形成的 sp^2 杂化碳原子区域数量上很多但单个区域的尺寸很小, 这样就造成平均 sp^2 杂化碳原子区域变小, 从而使得 D 峰与 G 峰比值升高^[20]. 图4(c)中 GNs-Ag-2 拉曼光谱曲

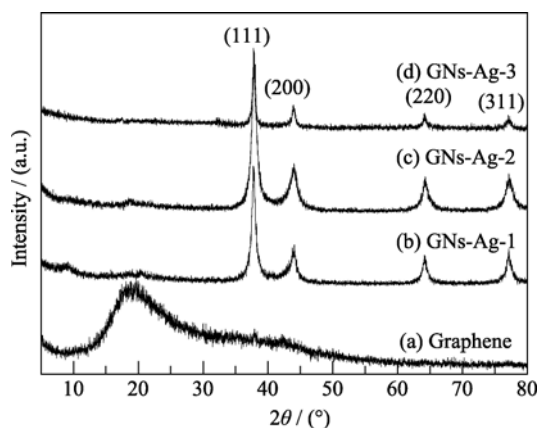


图2 石墨烯和石墨烯-银纳米粒子复合材料的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of graphene and graphene-Ag nanoparticles composites

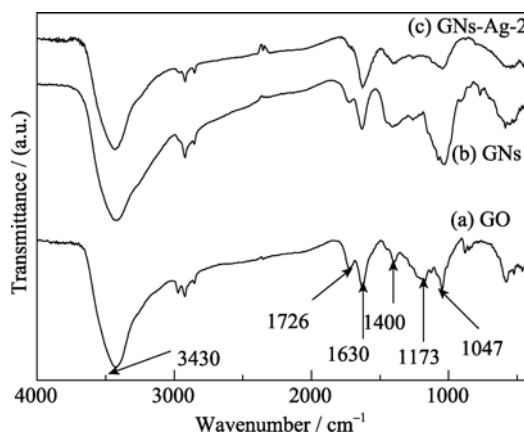


图3 (a) GO (b) GNs (c) GNs-Ag-2 样品的红外光谱图
Fig. 3 FT-IR spectra of samples (a) GO, (b) GNs and (c) GNs-Ag-2

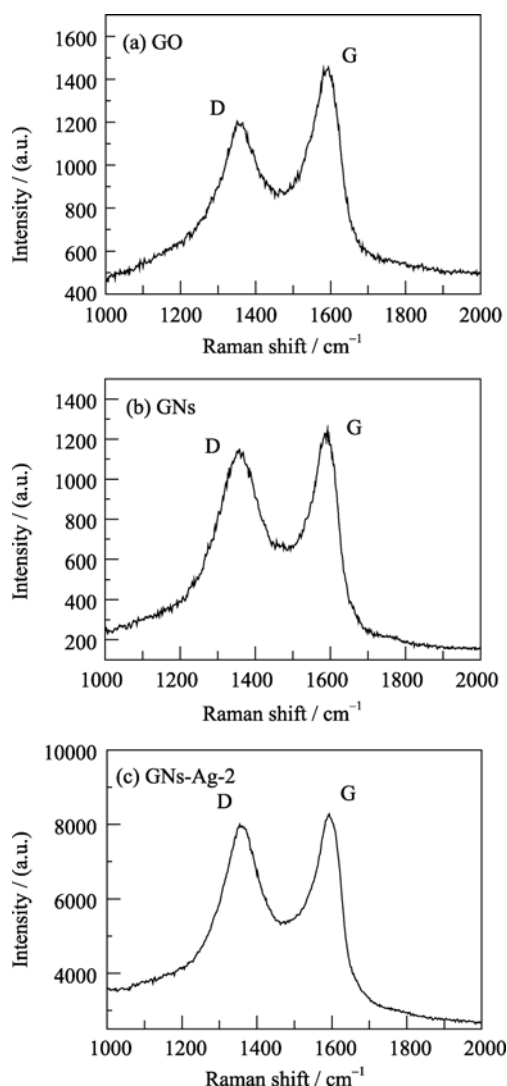


图 4 (a)GO(b)GNs(c)GNs-Ag-2 样品的拉曼光谱图

Fig. 4 Raman spectra of samples (a) GO, (b) GNs and (c) GNs-Ag-2

表 1 样品拉曼光谱中 D 峰和 G 峰的强度比值
Table 1 The ratio of D and G band in Raman spectra

Sample	GO	GNs	GNs-Ag-2
$I_{D/G}$	0.82	0.92	0.96

线中 D 峰和 G 峰的强度是 GNs 峰强度的 7 倍, 可见银纳米粒子对于 GNs 拉曼信号有显著增强效果; GNs-Ag-2 中 D 峰与 G 峰的比值又比 GNs 有少许提高, 这也说明纳米银粒子的存在对于氧化石墨的还原有促进作用, 可以促进碳原子从 sp^3 杂化向 sp^2 杂化的转变。

图 5 为石墨烯和石墨烯-银纳米粒子复合材料的 SEM 照片。图 5(a)GNs 为利用葡萄糖作为还原剂还原氧化石墨所得的石墨烯, 可以看到, 碳层上有石墨烯特有的褶皱, 且碳层洁净。图 5(b~d)分别为不同 $AgNO_3$ 加入量所制备的石墨烯-银纳米粒子复

合材料 GNs-Ag-1、GNs-Ag-2 和 GNs-Ag-3。GNs-Ag-1 (图 5(b)) 由于 $AgNO_3$ 加入量太少, 银颗粒很小且难于观察。在 $AgNO_3$ 加入量较高的 GNs-Ag-2 (图 5(c)) 中, 球形银粒子分布均匀密集, 没有团聚现象, 粒子直径在 25 nm 左右, 另外, 可以发现大量的银粒子存在于碳层之间, 这样的结构一方面可以有效地防止石墨烯片层的团聚, 另一方面也打破了石墨烯片层的规则堆砌, 从而影响到其 XRD 图谱的形状。由于银含量的进一步增加, GNs-Ag-3 (图 5(d)) 中球形银粒子的粒径分布变得大一些, 在 60~140 nm 之间, 大量存在于石墨烯片层之间。

图 6 是 GNs-Ag-2 样品的透射电子显微镜照片。从图 6(a)和(b)可看到银纳米粒子均匀地分布在石墨烯片层上, 粒径在 25~50 nm 之间, 粒子分布少有团聚。图 6(a)中还可看到银纳米粒子上存在明暗相间的条纹, 即银纳米颗粒中有孪晶的存在。由于石墨烯片层非常薄, 与铜网上的碳膜很难区分, 在图 6(a)中很难分辨银纳米颗粒到底是分散在石墨烯上还是铜网的碳膜上。图 6(b)中箭头标识处可以隐约看到石墨烯片层的边缘, 在图 6(b)的右上方可以清楚的看到包裹着大量银纳米粒子的石墨烯, 而在石墨烯的边缘之外没有银纳米粒子的存在, 说明银纳米粒子在石墨烯上的附着是比较牢固的, 经过强烈的超声都几乎没有银纳米粒子脱离石墨烯而到溶液中。图 6(c)、(d)为银纳米粒子的高分辨透射电子显微图片, 图 6(c)中可以看到银纳米粒子的 $d_{(111)}=0.24$ nm、 $d_{200}=0.20$ nm, 与复合材料的 XRD 图谱得到的信息吻合, 图 6(d)清晰地显示了银纳米颗粒上的孪晶界。

综合分析复合材料的扫描电镜和透射电镜的图片可以发现, 在没有表面活性剂即分散剂加入的条件下, 复合材料中银纳米颗粒基本没有团聚现象的发生。分析原因认为: 由于氧化石墨烯片层上含有大量的含氧的官能团, 导致氧化石墨烯片层总体上呈现负电性, 在充分超声后氧化石墨烯片层能够很好地分开。加入银氨溶液后, 溶液中带正电的银氨离子就会由于电荷吸引而吸附到氧化石墨烯片层上或是氧化石墨烯片层中间, 特别是在氧化石墨烯片层中富含官能团的位置。当还原剂葡萄糖加入到温热的氧化石墨烯和银氨溶液的混合液中时, 由于温度较高, 银氨离子的还原立即发生, 吸附在氧化石墨烯上的银氨离子很快发生形核过程, 形成的核数量众多且铆定在氧化石墨烯片层上。在以后的粒子长大过程中, 各个相互独立的核心各自生长直到有限的银氨离子被耗尽时, 长大的银纳米颗粒绝大部分都没有相互接触到, 于此同时氧化石墨烯也得到

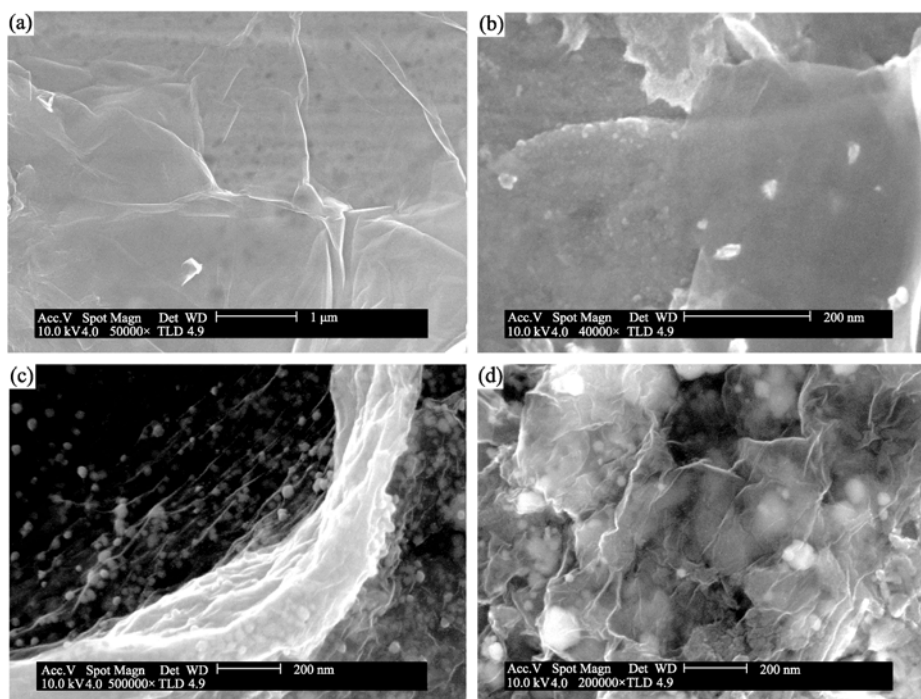


图 5 石墨烯和石墨烯-银纳米粒子复合材料的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of graphene and graphene-Ag nanoparticles composites
(a) GNs; (b) GNs-Ag-1; (c) GNs-Ag-2; (d) GNs-Ag-3

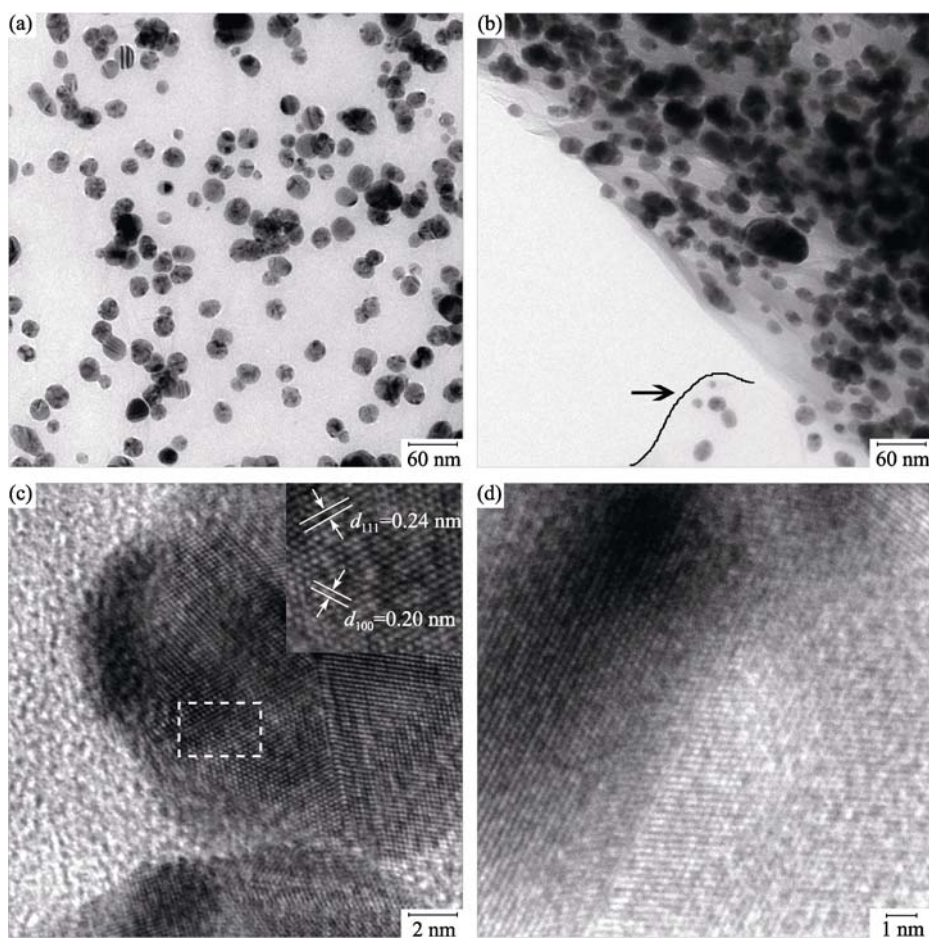


图 6 石墨烯-银纳米粒子复合材料 GNs-Ag-2 的 TEM 及 HRTEM 照片

Fig. 6 TEM and HRTEM images of graphene-Ag nanoparticles composites GNs-Ag-2
(a), (b) TEM images of GNs-Ag-2; (c), (d) HRTEM images of Ag nanoparticles

还原.

3 结论

利用无毒、绿色的还原剂葡萄糖, 在没有稳定剂存在的反应条件下, 同时还原氧化石墨烯和银氨溶液中的银氨离子, 制备了石墨烯-银纳米粒子复合材料. 复合材料中银纳米粒子粒径大小及范围和硝酸银的用量有关, 当硝酸银加入量为 105 mg 时, 复合材料中银纳米粒子粒径几乎均一, 为 25 nm. 随着硝酸银加入量的增加, 银纳米粒子粒径增大且粒径分布变宽. 所生成的银纳米粒子中多数存在着孪晶界, 银纳米粒子在复合材料中存在于石墨烯片层及各个片层中间, 很好地防止了团聚. 复合材料中石墨烯的拉曼信号强度由于银纳米粒子的引入增强了 7 倍.

参考文献:

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, **306**(5696): 666–669.
- [2] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, *et al.* Graphene-based composite materials. *Nature*, 2006, **442**(7100): 282–286.
- [3] Li D, Kaner R B. Materials science. Graphene-based materials. *Science*, 2008, **320**(5880): 1170–1171.
- [4] Xu C, Wang X, Zhu J W. Graphene-metal particle nanocomposites. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**(50): 19841–19845.
- [5] Wuszynski R, Seger B, Kamat P V. Decorating graphene sheets with gold nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**(14): 5263–5266.
- [6] Haynes C L, McFarland A D, van Duyne R P. Surface-enhanced raman spectroscopy. *Anal. Chem.*, 2005, **77**(17): 338A–346A.
- [7] Aslan K, Lakowicz J R, Geddes C D. Rapid deposition of triangular silver nanoplates on planar surfaces: application to metal-enhanced fluorescence. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**(13): 6247–6251.
- [8] Panacek A, Kvitek L, Prucek R, *et al.* Silver colloid nanoparticles: synthesis, characterization, and their antibacterial activity. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**(33): 16248–16253.
- [9] Mallick K, Witcomb M, Scurrell M. Silver nanoparticle catalysed redox reaction: an electron relay effect. *Mater. Chem. Phys.*, 2006, **97**(2/3): 283–287.
- [10] Kim K S, Kim I J, Park S J. Influence of Ag doped graphene on electrochemical behaviors and specific capacitance of polypyrrole-based nanocomposites. *Synthetic Metals*, 2010, **160**(21/22): 2355–2360.
- [11] Shen J F, Shi M, Li N, *et al.* Facile synthesis and application of Ag-chemically converted graphene nanocomposite. *Nano Res.*, 2010, **3**(5): 339–349.
- [12] das Manash R, Sarma R K, Saikia R, *et al.* Synthesis of silver nanoparticles in an aqueous suspension of graphene oxidesheets and its antimicrobial activity. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2010, **83**(1): 16–22.
- [13] Pasricha R, Gupta S, Srivastava A K. A facile and novel synthesis of Ag-graphene-based nanocomposites. *Small*, 2009, **5**(20): 2253–2259.
- [14] Hummers W, Offeman R. Preparation of graphitic oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**(6): 1339.
- [15] Xu C, Wang X. Fabrication of flexible metal-nanoparticle films using graphene oxide sheets as substrates. *Small*, 2009, **5**(19): 2212–2217.
- [16] Stankovich S, Piner R D, Chen X Q, *et al.* Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate). *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**(2): 155–158.
- [17] Liu Sen, Tian Jingqi, Wang Lei, *et al.* Stable aqueous dispersion of graphene nanosheets: noncovalent functionalization by a polymeric reducing agent and their subsequent decoration with Ag nanoparticles for enzymeless hydrogen peroxide detection. *Macromolecules*, 2010, **43**(23): 10078–10083.
- [18] Goncalves G, Marques P A A P, Granadeiro Carlos M, *et al.* Surface modification of graphene nanosheets with gold nanoparticles: the role of oxygen moieties at graphene surface on gold nucleation and growth. *Chem. Mater.*, 2009, **21**(20): 4796–4802.
- [19] Ramesh P, Bhagyalakshmi S, Sampath S. Preparation and physicochemical electrochemical characterization of exfoliated graphite oxide. *J. Colloid Interface Sci.*, 2004, **274**(1): 95–102.
- [20] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, *et al.* Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 2007, **45**(7): 1558–1565.