

# 银-石墨烯纳米复合材料的制备与表征\*

杨红斌, 向文丽, 徐媛, 祝菲霞, 孙坤, 司民真

(楚雄师范学院物理与电子科学系, 楚雄 675000)

**摘要** 以绿色无毒的柠檬酸三钠为还原剂, 通过水浴加热还原氧化石墨和银氨溶液中的银离子制备银-石墨烯纳米复合材料。利用紫外-可见吸收光谱、傅里叶变换红外光谱、显微拉曼光谱、透射电子显微镜对所制备的样品进行表征。结果表明: 氧化石墨和银离子在反应过程中被柠檬酸三钠成功同步还原, 银纳米粒子均匀附着在石墨烯片层上, 平均尺寸约 20 nm, 用柠檬酸三钠为还原剂制备的银-石墨烯复合材料的拉曼光谱 D 峰和 G 峰的强度比值 ( $I_D/I_G$ ) 高达 1.67, 还原程度高。

**关键词** 石墨烯 银-石墨烯 制备

**中图分类号:** O613.71

**文献标识码:** A

## Preparation and Characterization of Ag-Graphene Nanocomposite

YANG Hongbin, XIANG Wenli, XU Yuan, ZHU Feixia, SUN Kun, SI Minzhen

(Department of Physics and Electronic Science, Chuxiong Normal University, Chuxiong 675000)

**Abstract** Using nontoxic green trisodium citrate as reducer, Ag-graphene nanocomposite has been prepared by water bath heating to reduce graphite oxide and silver-ammonia solution synchronously. UV-Vis spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, transmission electron microscope (TEM) were used to characterize the prepared sample. The results of characterization indicate that graphite oxide and ammoniacal silver ions are reduced by trisodium citrate simultaneously. The Ag nanoparticles with an average particle size of 20 nm are attached to the surface of graphene sheets. The  $I_D/I_G$  value of the Ag-graphene nanocomposite is up to 1.67. The reduction extent is high.

**Key words** graphene, Ag-graphene, preparation

## 0 引言

石墨烯(Graphene)是一种由  $sp^2$  杂化的碳原子以六角形排列形成的周期性蜂窝状二维碳质新材料, 是构成其他石墨材料的基本单元。自从 2004 年英国曼彻斯特大学的 Geim 小组<sup>[1]</sup>用胶带剥离石墨的方法首次获得了石墨烯以来, 石墨烯以其特有的力学、光学、化学性能和准二维晶体结构及广泛的应用潜能, 迅速成为材料、物理、化学科学领域研究的热点。金属-石墨烯纳米复合材料是将金属纳米粒子分散在石墨烯片上形成的。目前, 常见的负载金属有很多, 如  $Au^{[2-7]}$ 、 $Ag^{[8-11]}$ 、 $Pd^{[12]}$ 、 $Ru^{[13]}$ 、 $Ni^{[14, 15]}$ 、 $Cu^{[16, 17]}$  等。其中 Ag 纳米粒子具有独特的性能和大比表面积, 使其在表面增强、催化反应、抗菌、医药等众多方面有着重要的应用, 因此, 银-石墨烯纳米复合材料的制备及其应用受到了广泛关注<sup>[8-11]</sup>。化学还原法是目前制备银-石墨烯纳米复合材料较常用的方法。Pasricha 等<sup>[18]</sup>将氧化石墨烯、硫酸银、氢氧化钾的混合溶液加热至沸腾, 得到银-氧化石墨烯的复合材料, 再利用肼蒸气还原获得银-石墨烯复合材料; 上海交通大学的 Xu 等<sup>[8]</sup>利用

氨水还原硝酸银和氧化石墨的混合液制备了银纳米粒子石墨烯薄膜, 所得复合材料具有很好的反射率和延展性。

本实验采用绿色、无毒的柠檬酸三钠为还原剂, 通过水浴加热同步还原氧化石墨和银氨溶液中的银离子制备银-石墨烯纳米复合材料, 并用多种表征手段对该材料进行表征和讨论分析。

## 1 实验

### 1.1 实验仪器与试剂

紫外-可见分光光度计(TU-1900, 北京普析通用公司); 傅里叶变换红外光谱仪(Spectrum 100 Series, 英国 PerkinElmer 公司); 显微拉曼光谱仪(DXR, 美国 Thermo scientific); 透射电子显微镜(JEM-2100)。

天然鳞片石墨, 浓硫酸(98%), 高锰酸钾, 双氧水(30%), 盐酸(28%), 柠檬酸三钠, 硝酸银, 氨水(30%)。

### 1.2 氧化石墨的制备

本研究采用 Hummers 原理<sup>[19]</sup>制备氧化石墨(GO)。具体反应分为低温、中温、高温 3 个步骤, 首先将 1 g 天然鳞片

\* 国家自然科学基金(11364001); 楚雄师范学院学术后备人才项目(11YJRC22)

杨红斌: 男, 1989 年生, 研究方向为纳米复合材料的制备 E-mail: yanghgb@126.com 向文丽: 通讯作者, 1982 年生, 硕士, 实验师, 主要从事纳米复合材料的制备及其应用、表面增强拉曼光谱的研究 E-mail: wenlixiang@cxtc.edu.cn

石墨加入到装有 23 mL 浓硫酸(98%)的烧杯中,在冰水浴条件下充分搅拌。再缓慢加入 3 g 高锰酸钾,控制反应液温度在 7~10 °C,反应进行 1.5 h,随后将烧杯置于 35 °C 恒温水槽中,继续反应 35 min,最后升高温度至 95 °C 并保持该温度反应 30 min。反应结束后,用去离子水将反应液稀释至 80~100 mL,然后再加入 10 mL 双氧水(30%),反应 15 min 后,混合液变为亮黄色。在溶液温热时加入 50 mL 盐酸(5%),将溶液用离心机高速离心,直到溶液中无硫酸根离子(用 BaCl<sub>2</sub> 检测无白色沉淀),再用去离子水离心洗涤数次,当溶液呈中性(用 pH 试纸测试)时,把样品放入器皿中,待干燥后研磨成粉末,保存待用。

### 1.3 银-石墨烯纳米复合材料的制备

首先称 200 mg GO 放入到 200 mL 去离子水中搅拌,溶液出现不均匀的咖啡色分散相后,超声振荡 60 min,得到氧化石墨烯溶液。其次是银氨溶液的配制:将 200 mg 硝酸银(AgNO<sub>3</sub>)溶于 10 mL 水中,再向其中逐滴加入氨水,直到白色沉淀刚好消失,得到银氨溶液。最后,把配好的银氨溶液与氧化石墨烯溶液混合搅拌 30 min 再缓慢加入 100 mL 柠檬酸三钠溶液(其中含有 4 g 柠檬酸三钠)。将装有上述混合溶液的烧杯放在恒温水槽中,控制温度在 95 °C 反应 5 h。待反应液冷却后,用无水乙醇和去离子水分别洗涤 5 次,将所得产物置于 100 °C 干燥箱中 24 h,干燥后研磨成粉末,保存待用。同样采用上述方法,不加入银氨溶液,另制备一份作为对比。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的紫外-可见吸收光谱分析

图 1(a)为氧化石墨的紫外-可见吸收光谱,图中 GO 在 228 nm 处有一强吸收峰,这属于 sp<sup>2</sup> 杂化区域 C=C 骨架电子 π→π\* 跃迁峰(K 带),而位于 304 nm 附近的肩峰属于 sp<sup>3</sup> 杂化区域 C=O 键未成对的孤对电子 n→π\* 跃迁的结果(R 带)<sup>[20]</sup>。图 1(b)为氧化石墨烯溶液经过柠檬酸三钠还原后产物(Reduced graphene oxide,用 RGO 表示)的紫外-可见吸收光谱,可见原 228 nm 峰红移至 246 nm 附近,304 nm 处肩峰消失,这是由于含氧基团的急剧减少,大量共轭 sp<sup>2</sup> 碳网络恢复的结果。以上变化表明氧化石墨一定程度上被柠檬酸三钠还原为石墨烯。图 1(c)为氧化石墨和银氨溶液经过柠檬酸三钠还原后产物的吸收光谱,图中除了在 246 nm 附近的峰(表明石墨烯生成),在 424 nm 附近新增一强吸收峰,该峰为银纳米颗粒的共振吸收峰。这表明 Ag<sup>+</sup> 在柠檬酸三钠的还原作用下形成了银纳米颗粒,2 个吸收峰共存是银-石墨烯复合材料还原成功的重要标志。

### 2.2 样品的傅里叶变换红外光谱分析

图 2 为氧化石墨、石墨烯、银-石墨烯纳米复合材料的傅里叶变换红外光谱。图 2 中氧化石墨在 3420 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰对应于醇分子-OH 键的伸缩振动峰,1726 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰对应 C=O 的伸缩振动峰,1622 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰代表 C=C 的面内振动,而 1400 cm<sup>-1</sup> 代表结构中羟基的-OH 弯曲振动,1063 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰代表 C-O 的伸缩振动峰<sup>[21]</sup>。对比分析

石墨烯与氧化石墨的谱图,虽然对应 C=C 面内振动的 1622 cm<sup>-1</sup> 峰有一定程度的恢复,但是对应 C-O 伸缩振动的 1063 cm<sup>-1</sup> 峰大大减弱,而对应 C=O 伸缩振动的 1726 cm<sup>-1</sup> 峰几乎消失,这说明氧化石墨的含氧基团在还原剂的作用下有较大程度的减弱。对比分析银-石墨烯纳米复合材料与石墨烯的谱图,1726 cm<sup>-1</sup> 处 C=O 峰、1063 cm<sup>-1</sup> 处 C-O 峰完全消失。这一现象表明,石墨烯片层上银纳米颗粒的出现对氧化石墨的还原有一定促进作用,银的存在使其还原效果更佳,也就是说银纳米颗粒在一定程度上起到催化的作用。这可能是因为负载在石墨片层上的银纳米颗粒独特的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的结果。

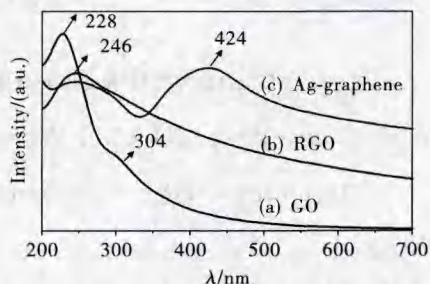


图 1 氧化石墨、RGO、银-石墨烯复合材料的紫外-可见光谱

Fig. 1 UV-Vis spectra of GO, RGO, Ag-graphene composite

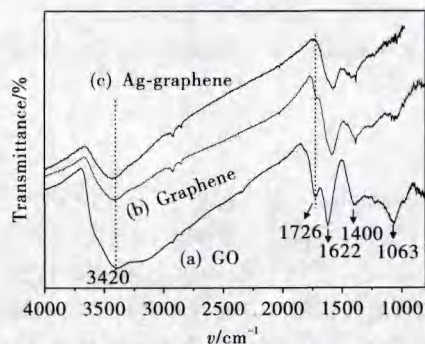


图 2 氧化石墨、石墨烯、银-石墨烯纳米复合材料的红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of GO, graphene, Ag-graphene composite

### 2.3 样品的显微拉曼光谱分析

在拉曼光谱分析中,石墨材料通常用 D 峰和 G 峰来描述其有序和无序程度。其中 D 峰代表具有缺陷的碳键结构,G 峰代表石墨的 sp<sup>2</sup> 键结构。D 峰与 G 峰的峰值强度比可用于说明石墨材料的无序程度和 sp<sup>2</sup> 杂化区域的平均尺寸的变化<sup>[22,23]</sup>。纯净的石墨单晶没有缺陷(即没有 D 峰),只有 G 峰。若晶体尺寸减小,长程周期性被破坏,就会出现 D 峰,并且强度增强,晶体无序度增大。图 3 为氧化石墨、石墨烯、银-石墨烯纳米复合材料的拉曼光谱。从图 3 中可以看出,经过柠檬酸三钠还原的石墨烯、银-石墨烯复合材料相比氧化石墨发生了明显的变化,数据统计详见表 1。



表 1 样品的拉曼光谱数值  
Table 1 Raman data of sample

样品	D-band(Raman shift/cm <sup>-1</sup> )	G-band(Raman shift/cm <sup>-1</sup> )	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
GO	1330	1602	1.08
石墨烯	1320	1578	1.42
银-石墨烯	1320	1600	1.67

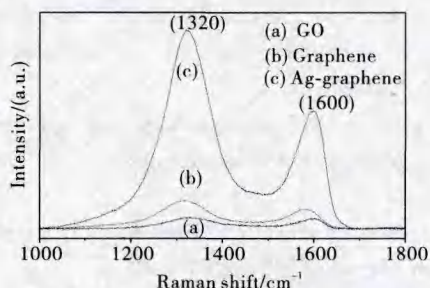


图 3 氧化石墨、石墨烯、银-石墨烯复合材料的拉曼光谱

Fig. 3 Raman spectra of GO, graphene, Ag-graphene composite

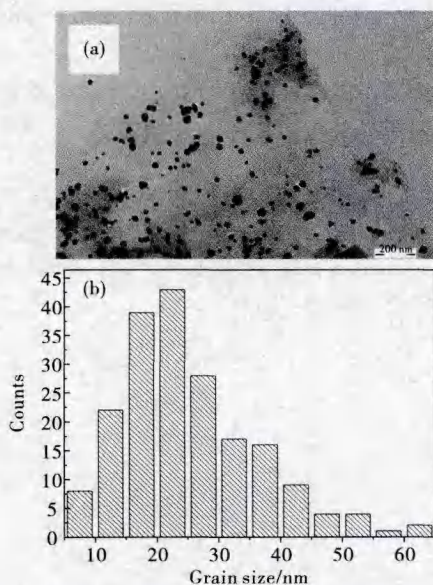


图 4 银-石墨烯纳米复合材料的 TEM 形貌(a) 和银纳米颗粒粒径的统计分布图(b)

Fig. 4 TEM pattern of Ag-graphene composite(a) and statistical distribution chart of Ag nanometer particle size(b)

GO 分别在 1330 cm<sup>-1</sup> 和 1602 cm<sup>-1</sup> 出现 D 峰和 G 峰。而氧化石墨被柠檬酸三钠还原后, D 峰和 G 峰峰位整体红移至 1320 cm<sup>-1</sup> 和 1578 cm<sup>-1</sup>, 峰强都有所提高, 而 D 峰和 G 峰强度比值从 1.08 提高到 1.42, 这是由于 GO 被柠檬酸三钠还原后, 获得的石墨烯片层中大量的 sp<sup>3</sup> 杂化的碳原子重新转变为 sp<sup>2</sup> 杂化的碳原子, sp<sup>2</sup> 杂化区域数量增多, 而 sp<sup>2</sup> 杂化区域平均尺寸减小, 无序度增大。这说明了柠檬酸三钠一定程度上还原了氧化石墨并生成石墨烯。与石墨烯相比, 利用柠檬酸三钠同步还原的银-石墨烯纳米复合材料, 其 D 峰

和 G 峰强度比值较石墨烯有更大的提高(从 1.42 上升到 1.67), 表明 Ag-石墨烯复合材料无序度进一步加大, 说明 Ag 纳米粒子的存在可促进氧化石墨的还原, 比起单独使用还原剂还原氧化石墨程度更高, 即起到催化剂的作用。同时, Ag-石墨烯复合材料 D 峰和 G 峰的强度整体提高至石墨烯峰强度的 10 倍左右, 可见银纳米粒子附着在石墨烯片层上使其拉曼信号有显著增强效果。

## 2.4 样品的透射电子显微镜形貌分析

图 4(a) 是银-石墨烯复合材料样品的透射电子显微镜形貌, 可看到银纳米粒子基本均匀地分布在石墨烯片层(从银纳米颗粒边缘可看到带有褶皱的薄纱状)上。从银纳米颗粒粒径的统计分布图(图 4(b)) 可看出银粒径主要分布在 15~30 nm 之间, 通过计算银纳米粒子平均粒径为 20 nm, 且分布少有团聚, 显示较好的分散性; 银颗粒大多为球形和近球形, 且可看出银纳米粒子上存在明暗相间的条纹, 即银纳米颗粒中存在孪晶。

## 3 结论

本实验采用绿色无毒的柠檬酸三钠为还原剂, 通过水浴加热同时还原氧化石墨和银氨溶液, 成功制备了银-石墨烯复合材料。利用紫外-可见吸收光谱、傅里叶变换红外光谱、显微拉曼光谱、透射电子显微镜多种手段对样品进行了表征和分析。结果表明: 生成的银纳米粒子均匀附着在石墨烯片层上, 平均尺寸约 20 nm; 银-石墨烯复合材料 D 带与 G 带的拉曼光谱强度比(I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>) 高达 1.67, 比柠檬酸三钠单独还原氧化石墨生成的石墨烯(1.42) 更高, 银纳米颗粒的存在促进了氧化石墨的还原, 起到催化的作用; 利用柠檬酸三钠还原生成的复合材料的拉曼光谱强度比还原剂单独还原生成的石墨烯高达 10 倍左右, 石墨烯片层上吸附银纳米粒子的拉曼光谱有较大程度的增强。

## 参考文献

- Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2006, 306(5696): 666
- Vinodgopal K, Neppolian B, Lightcap I V, et al. Sonolytic design of graphene-Au nanocomposites. Simultaneous and sequential reduction of graphene oxide and Au(III) [J]. J Phys Chem Lett, 2010, 1(13): 1987
- Kim Y K, Na H K, Min D H. Influence of surface functionalization on the growth of gold nanostructures on graphene thin films [J]. Langmuir, 2010, 26(16): 13065
- Liu C, Wang K, Luo S, et al. Direct electrodeposition of graphene enabling the one-step synthesis of graphene-metal nanocomposite films [J]. Small, 2011, 7(9): 1203
- Hu Y, Jin J, Wu P, et al. Graphene-gold nanostructure composites fabricated by electrodeposition and their electrocatalytic activity toward the oxygen reduction and glucose oxidation [J]. Electrochim Acta, 2010, 56(1): 491

- 6 Zhu C, Han L, Hu P, et al. In situ loading of well-dispersed gold nanoparticles on two-dimensional graphene oxide/SiO<sub>2</sub> composite nanosheets and their catalytic properties [J]. *Nanoscale*, 2012, 4(5):1641
- 7 Zhou H, Qiu C, Liu Z, et al. Thickness-dependent morphologies of gold on N-layergraphenes [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 132(3):944
- 8 Xu Z, Gao H, Hu G. Solution-based synthesis and characterization of a silver nanoparticle-graphene hybrid film [J]. *Carbon*, 2011, 49(14):4731
- 9 Sreeprasad T, Maliyekkal S M, Lisha K, et al. Reduced graphene oxide-metal/metal oxide composites: Facile synthesis and application in water purification [J]. *J Hazard Mater*, 2011, 186(1):921
- 10 Lu W, Luo Y, Chang G, et al. Synthesis of functional SiO<sub>2</sub>-coated graphene oxide nanosheets decorated with Ag nanoparticles for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and glucose detection [J]. *Biosens Bioelectron*, 2011, 26(12):4791
- 11 Yu Mei, Liu Shupeng, Sun Yujing, et al. Fabrication and characterization of graphene-Ag nanoparticles composites [J]. *J Inorg Mater*, 2012, 27(1):89
- 12 Yu Y, Li Y, Pan Y, et al. Fabrication of palladium/graphene oxide composite by plasma reduction at room temperature [J]. *Nanoscale Res Lett*, 2012, 7(1):234
- 13 Marquardt D, Vollmer C, Thomann R, et al. The use of microwave irradiation for the easy synthesis of graphene-supported transition metal nanoparticles in ionic liquids [J]. *Carbon*, 2011, 49(4):1326
- 14 Faug Jianjun, Li Sufang, Zhu Wenke, et al. Microwave absorbing properties of nickel-coated graphene [J]. *J Inorg Mater*, 2011, 26(5):467
- 15 Hu Q, Wang X, Chen H, et al. Synthesis of Ni/graphene sheets by an electroless Ni-plating method [J]. *New Carbon Mater*, 2012, 27(1):35
- 16 Luo J, Jiang S, Zhang H, et al. A novel non-enzymatic glucose sensor based on Cu nanoparticle modified graphene sheets electrode [J]. *Anal Chim Acta*, 2011, 709(4):47
- 17 Jagannadham K. Thermal conductivity of copper-graphene composite films synthesized by electrochemical deposition with exfoliated graphene platelets [J]. *Metall Mater Tran B*, 2012, 43(2):316
- 18 Pasricha R, Gupta S, Srivastava A. A facile and novel synthesis of Ag-graphene-based nanocomposites [J]. *Small*, 2009, 5:2253
- 19 Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide [J]. *J Am Chem Soc*, 1958, 80(6):1339
- 20 Paredes J I, Villar-Rodil S, Martinez-Alonso A, et al. Graphene oxide dispersions in organic solvents [J]. *Langmuir*, 2008, 24:10560
- 21 Yu D, Yang Y, Durstock M, et al. Soluble P3HT-grafted graphene for efficient bilayer-heterojunction photovoltaic devices [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(10):5633
- 22 Li J, Liu G Y. Ag/graphene heterostuctures: Synthesis and characterization and optical properties [J]. *Eur J Inorg Chem*, 2010, 8:1244
- 23 Mayavan S, Sim J B, Choi S M. Easy synthesis of nitrogen-doped graphene-silver nanoparticle hybrids by thermal treatment of graphite oxide with glycine and silver nitrate [J]. *Carbon*, 2012, 50(14):5148