

文章编号: 1000-6281(2011)03-0187-04

Ag-石墨烯纳米复合材料的室温制备及其结构分析

尹奎波, 朱逸宇, 韩宇龙, 赵安璞, 李萍萍, 周明杰, 孙立涛*

(东南大学-FEI纳皮米中心, MEMS教育部重点实验室, 东南大学电子科学与工程学院, 江苏南京 210096)

摘要: 在室温条件下利用水合肼将氧化石墨烯和 AgNO_3 还原获得 Ag-石墨烯纳米复合材料, 并利用 X 射线光电子能谱(XPS)、X 射线衍射(XRD)、X 射线能谱(EDX)及高分辨透射电镜(HRTEM)等方法对制备的纳米复合材料进行分析。结果表明: Ag-石墨烯复合材料中石墨烯的含氧官能团数量大幅降低, 氧化石墨烯已被还原为石墨烯; Ag 纳米颗粒附着在石墨烯表面, Ag 纳米颗粒的平均尺寸为 25 nm, 该复合材料表现出很强的表面增强拉曼效应, 有望在非线性光学、传感器、电催化等领域获得广泛应用。

关键词: Ag-石墨烯纳米复合材料; TEM; XRD; XPS; 拉曼光谱

中图分类号: TB383; TG115.21+5.3; TG115.23 **文献标识码:** A

石墨烯是具有单原子层厚的新型碳材料, 它具有高的机械强度、良好的热导率和快速的载流子迁移率, 为晶体管、传感器等高性能器件的制备提供了原料^[1, 2]。另外, 石墨烯具有极高的比表面积, 可用于制备纳米复合材料^[3]。研究发现在聚合物中添加 0.0375 wt% 的石墨烯, 可使聚合物的机械强度提高 48% 以上^[4]; 将金属 Pt、Au 等纳米颗粒与石墨烯复合, 可获得很好的光电等性能^[5-7]; 将金属氧化物 ZnO、 Fe_3O_4 等纳米颗粒添加到石墨烯中, 可获得很好的电化学、磁学等性质^[8, 9]。新型石墨烯基纳米复合材料的制备及性能研究成为石墨烯研究的一个重要方向。

Ag 纳米颗粒具有很强的紫外-可见光吸收和局域表面等离子体共振等性质, 在表面增强拉曼光谱(SERS)和非线性光学等方面具有独特的应用前景。研究发现 Ag 纳米颗粒的这些性质与其形貌、尺寸、颗粒间距等有密切关系^[10-13]。为避免纳米颗粒的团聚, 调控纳米颗粒的形貌, 纳米颗粒制备过程中通常需要添加高分子表面活性剂, 然而表面活性剂通常导电性差, 制约了纳米颗粒的实际应用范围, 因此寻找新型无需表面活性剂的衬底材料尤为重要。石墨烯具有单原子层厚度和良好的导电性能, 是一种优良的衬底材料。研究发现, 在 Ag-石墨烯复合材料中, 纳米颗粒分散在石墨烯表面, 抑制了自

身团聚, 可大幅度拓展 Ag 纳米颗粒的应用范围。然而, 目前制备 Ag-石墨烯复合材料的方法较为复杂, Pasricha 等^[14]将氧化石墨烯、氢氧化钾和硫酸银的混合溶液加热至沸腾得到 Ag-氧化石墨烯的复合材料, 再利用肼蒸气还原获得 Ag-石墨烯复合材料; Xu 等^[5, 6]先将氧化石墨烯和葡萄糖混合, 再加入配好的银氨溶液, 室温静置 1.5 h 获得 Ag-氧化石墨烯的复合材料; Zhou 等^[7]将石墨烯或氧化石墨烯衬底在硝酸银溶液中加热至 75℃ 保温 30 min 后可获得相应的 Ag 纳米复合材料。本文介绍了一种简单易行的 Ag-石墨烯纳米复合材料的制备方法, 可在室温下快速实现, 同时制备的 Ag 纳米颗粒分散性较好、尺寸较小, Raman 光谱测试表明该复合材料具有很好的表面增强 Raman 效应。

1 Ag-石墨烯的制备

Ag-石墨烯纳米复合材料的制备过程如下: (1) 将适量氧化石墨在去离子水中超声分散 30 min 得到氧化石墨烯溶胶; (2) 在氧化石墨烯溶胶中加入适量的 AgNO_3 颗粒并搅拌 15 min, 使之充分溶解; (3) 在搅拌过程中滴加少量水合肼溶液, 此时溶液的颜色由褐色变为黑色; (4) 过滤、洗涤数次, 并在 60℃ 环境下干燥 24 h 得到 Ag-石墨烯纳米复合材料粉末。具体制备过程如图 1 所示。

收稿日期: 2011-05-10

基金项目: 国家本科生物科研训练计划项目(SRTP, No. 091028621); 江苏省博士后资助计划(No. 1001014B); 中国博士后资助计划(20100481085); 国家基础研究计划项目(No. 2011CB707601 和 2009CB623702); 国家自然科学基金资助项目(No. 51071044, 60976003 和 61006011); 东南大学生物电子学国家重点实验室开放研究基金项目。

作者简介: 尹奎波(1980-), 男(汉族), 博士, 讲师。E-mail: yinkuibao@yahoo.com.cn

* 通讯作者: 孙立涛(1976-), 男(汉族), 教授, 博士研究生导师。E-mail: slt@seu.edu.cn

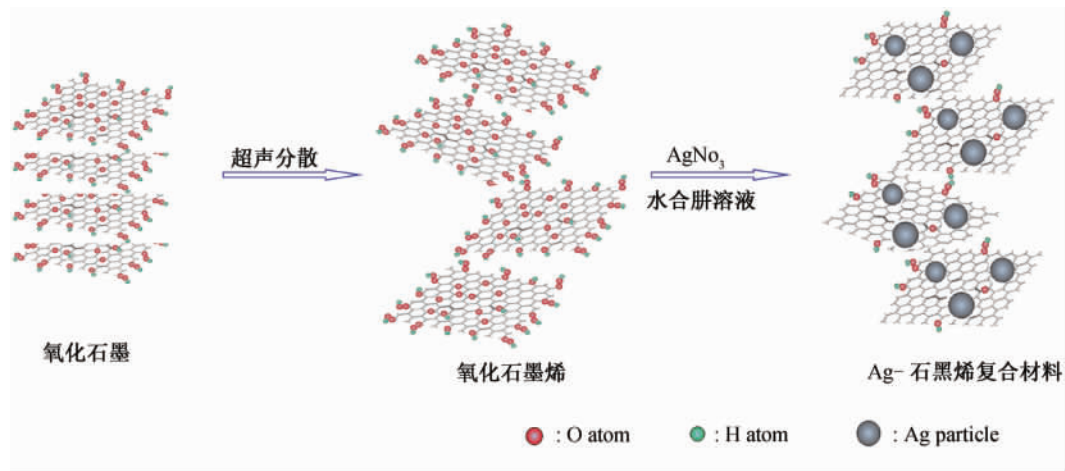


图 1 Ag-石墨烯纳米复合材料的制备示意图。

Fig. 1 Schematic illustration of the synthesis of the Ag-Graphene nanocomposite.

2 样品表征与分析

图 2 为氧化石墨原料和 Ag-石墨烯纳米复合材料的 X 射线衍射 (XRD) 分析结果, 由于官能团的存在, 氧化石墨 (GO) 的层间距 (0.86 nm) 比石墨的层间距 (0.34 nm) 大很多, 同时氧化石墨的衍射峰较宽。在 Ag-石墨烯纳米复合材料中, 清晰可见 Ag 的 (111) 和 (200) 晶面的衍射峰, 说明获得了 Ag 的颗粒; 衍射峰较宽, 说明 Ag 纳米颗粒尺寸较小。

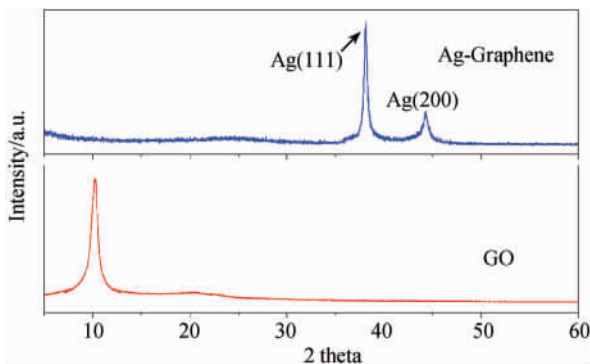


图 2 氧化石墨和 Ag-石墨烯纳米复合材料的 XRD 图。

Fig. 2 XRD patterns of graphite oxide and Ag-Graphene nanocomposites.

为证实氧化石墨烯已被还原为石墨烯, 利用 XPS 对 Ag-石墨烯纳米复合材料的 C1s 峰进行分析。研究认为 C—C 键和 C—H 键的结合能在 284.5 ~ 285 eV 之间, 含氧官能团的存在会导致 C1s 峰位发生偏移, 在 286.5 eV 附近的峰对应于 C—OH 官能团, 而 287.5 eV 和 289 eV 附近的峰分别对应于 C—O 官能团和 O=C—OH 官能团^[15]。由图 3 可见, 氧化石墨中在 286.5 eV 附近存在一个很强的峰, 说明氧化石墨中存在大量的 C—OH 官能团。同

时可见少量的 C=O 峰存在。在 Ag-石墨烯纳米复合材料中, C—OH 峰大幅度降低, 说明氧化石墨中的含氧官能团的数量急剧下降, 氧化石墨烯已大部分被还原为石墨烯。

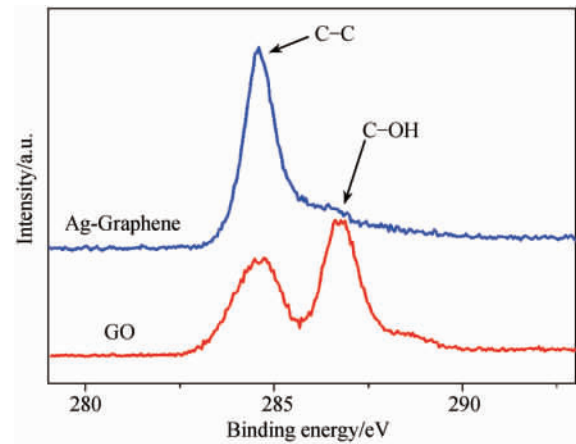


图 3 氧化石墨和 Ag-石墨烯纳米复合材料的 XPS 图。

Fig. 3 XPS spectra of graphite oxide and Ag-Graphene nanocomposites.

图 4a 是一个典型的 Ag-石墨烯纳米复合材料的低倍 TEM 像, 可清晰地观察到 Ag 纳米颗粒附着在石墨烯表面, 没有发生团聚, 显示较好的分散性。Ag 颗粒的形状为球形或六角形等。图 4b 是一个典型颗粒的 HRTEM 像, 根据晶面间距 d 值可以确定该颗粒为 Ag。同时可见, Ag 纳米颗粒为单晶体, 且具有多重孪晶结构。孪晶的形成与堆垛层错有关, 由于 Ag 具有较低的层错能, 因而比较容易形成孪晶, 这与文献 [16] 中报道的五重孪晶结果类似。图 4c 是此复合材料的能谱结果, 可见此复合材料含有 Ag。通过对 TEM 照片中 Ag 纳米颗粒粒径的统计, 可得到 Ag 纳米颗粒平均晶粒尺寸为 25 nm, 见图 4d。

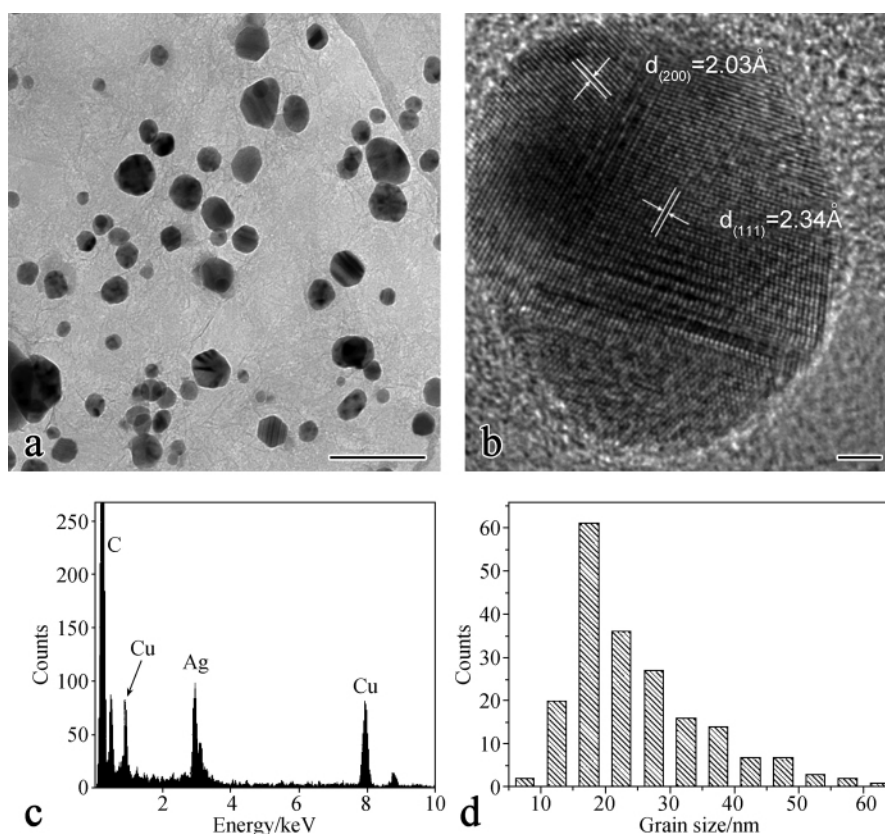


图 4 a: Ag-石墨烯纳米复合材料的低倍 TEM 像(Bar = 100 nm); b: Ag 纳米颗粒的 HRTEM 像(Bar = 2 nm); c: Ag-石墨烯纳米复合材料的能谱结果; d: Ag 纳米颗粒粒径的统计分布。

Fig. 4 a: TEM image of Ag-Graphene nanocomposite(Bar = 100 nm); b: HRTEM image of one Ag nanoparticle(Bar = 2 nm); c: EDS result of Ag-Graphene nanocomposite; d: Statistical distribution of Ag nanoparticles grain size.

图 5 是氧化石墨和 Ag-石墨烯纳米复合材料的拉曼光谱结果。在石墨材料的拉曼光谱中,位于 1350 cm^{-1} 波数的 D 峰对应于具有缺陷的碳键结构,而位于 1600 cm^{-1} 的 G 峰对应于石墨中的 sp^2 键结构。D 峰和 G 峰的相对强度比可用于说明石墨材料的晶体完整性^[15]。实验结果表明,还原后石墨烯中的 D 峰和 G 峰的相对强度变化不大。虽然前面的实验已经证实石墨烯中含氧官能团数量急剧降低,但 Raman 光谱结果表明 Ag-石墨烯纳米复合材料中石墨烯的晶体结构缺陷仍然较多, sp^2 区域的平均尺寸较小^[17]。在同样的测试条件下, Ag-石墨烯纳米复合材料的拉曼信号比氧化石墨材料的拉曼信号强约 6 倍,说明本文所制备的 Ag 纳米颗粒具有很强的表面增强的拉曼光谱效应(SERS)。

3 结论

本文介绍了一种简单的室温制备 Ag-石墨烯纳米复合材料的方法,所制备的样品经过 XRD、XPS、TEM、拉曼光谱等方法表征。结果显示,氧化石墨烯在该过程中得到还原,所制得的 Ag 纳米颗粒为单

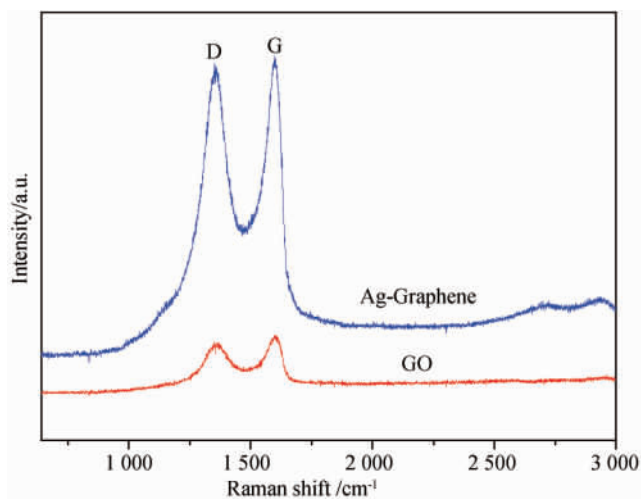


图 5 氧化石墨和 Ag-石墨烯复合材料的拉曼光谱。

Fig. 5 Raman spectra of graphite oxide and Ag-Graphene nanocomposites.

晶体,具有多重孪晶结构,平均晶粒尺寸约 25 nm。Ag 纳米颗粒附着在石墨烯表面,石墨烯的存在抑制了 Ag 纳米颗粒的团聚,该复合材料具有很强的表面增强拉曼光谱效应。

参考文献:

- [1] Neto H C , Guinea F , Peres N M R , et al. The electronic properties of grapheme [J]. *Rev Mod Phys* , 2009 , 81: 109 – 162.
- [2] Lee C , Wei X , Kysar J W , et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene [J]. *Science* , 2008 , 321: 385 – 388.
- [3] Stankovich S , Dikin D A , Dommemett G , et al. Graphene-based composite materials [J]. *Nature* , 2006 , 442: 282 – 286.
- [4] Yang H F , Shan C S , Li F H , et al. Convenient preparation of tunably loaded chemically converted graphene oxide/epoxy resin nanocomposites from graphene oxide sheets through two-phase extraction [J]. *J Mater Chem* , 2009 , 19: 8856 – 8860.
- [5] Xu C , Wang X , Zhu J. Graphene-metal particle nanocomposites [J]. *J. Phys Chem C* , 2008 , 112: 19841 – 19845.
- [6] Xu C , Wang X. Fabrication of flexible metal-nanoparticle films using graphene oxide sheets as substrates [J]. *Small* , 2009 , 5: 2212 – 2217.
- [7] Zhou X , Huang X , Qi X , et al. In situ synthesis of metal nanoparticles on single-layer graphene oxide and reduced graphene oxide surfaces [J]. *J Phys Chem C* , 2009 , 113: 10842 – 10846.
- [8] Li Y , Chu J , Qi J , et al. An easy and novel approach for the decoration of graphene oxide by Fe₃O₄ nanoparticles [J]. *Appl Surf Sci* , 2011 , 257: 6059 – 6062.
- [9] Zhang Y , Li H , Pan L , et al. Capacitive behavior of graphene-ZnO composite film for supercapacitors [J]. *J Electroanalytical Chem.* , 2009 , 634: 68 – 71.
- [10] Chen Y C , Young R J , Macpherson J V , et al. Single-walled carbon nanotube networks decorated with silver nanoparticles: a novel graded SERS substrate [J]. *J Phys Chem C* , 2007 , 111: 16167 – 16173.
- [11] 吴青松 , 赵岩 , 张彩磊. 三角形银纳米片的合成及其影响因素 [J]. *高等学校化学学报* , 2005 , 26: 407 – 411.
- [12] Jana N R , Gearheart L , Murphy C J. Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowires of controllable aspect ratio [J]. *Chem Commun* , 2001 , 7: 617 – 618.
- [13] Murphy C J , Jana N R. Controlling the aspect ratio of inorganic nanorods and nanowires [J]. *Adv Mater* , 2002 , 14: 80 – 82.
- [14] Pasricha R , Gupta S , Srivastava A. A facile and novel synthesis of Ag-graphene-based nanocomposites [J]. *Small* , 2009 , 5: 2253 – 2259.
- [15] Yang D , Velamakanni A , et al. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and micro – raman spectroscopy [J]. *Carbon* , 2009 , 47: 145 – 152.
- [16] 陈寒元. 银纳米线中五次孪晶结构的透射电镜研究 [J]. *电子显微学报* , 2004 , 23: 389 – 389.
- [17] Stankovich S , Dikin D A , Piner R D , et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide [J]. *Carbon* , 2007 , 45: 1558 – 1565.

Room-temperature synthesis and structure characterization of silver-graphene nanocomposites

YIN Kui-bo , ZHU Yi-yu , HAN Yu-long , ZHAO An-pu , LI Ping-ping , ZHOU Ming-jie , SUN Li-tao*
(SEU-FEI Nano-Pico Center , Key laboratory of MEMS of Ministry of education , School of Electronic Science and Engineering , Southeast University , Nanjing Jiangsu 210096 , China)

Abstract: Silver-graphene nanocomposites were fabricated at room-temperature based on graphene oxide and AgNO₃ via a facile chemical reaction. The structure characterizations of Ag-graphene nanocomposites were studied by using XPS , XRD , TEM , and Raman , respectively. The number of oxygen functional groups on Ag-graphene sheets decreases dramatically , which implies that graphene oxide has been reduced to graphene. Ag nanoparticles adhering to the surface of graphene have an average grain size of about 25 nm. The Ag-graphene nanocomposites prepared in this study present a strong Surface Enhanced Raman Scattering effect , which have potential applications in sensors , nonlinear optics and electrocatalysis.

Keywords: Ag-Graphene nanocomposites; TEM; XRD; XPS; Raman spectra

* Corresponding author