

紫外辐照法制备 Ag 纳米颗粒用于石墨烯 表面缺陷的标记与修复

丁燕怀^{1,2}, 郭江江¹

(1. 湘潭大学 流变力学研究所, 湖南 湘潭 411105; 2. 湘潭大学 化工学院, 湖南 湘潭 411105)

摘要: 为了标记化学法制备石墨烯时引入的缺陷, 采用紫外辐照的方法, 利用 Ag 颗粒与含氧官能团之间的相互作用实现了对缺陷的定量标记. 结果表明该方法能提供石墨烯表面缺陷的数量和分布信息. 另外 Ag 纳米颗粒对石墨烯缺陷有修复作用, 有利于提高石墨烯的导电能力.

关键词: 石墨烯; Ag 纳米颗粒; 缺陷标记; 缺陷修复; 紫外辐照

中图分类号: U 461; TP 308

文献标志码: A

文章编号: 0254-0037(2015)01-0149-04

doi: 10.11936/bjntxb2013120022

Labeling and Repairing the Defects of Chemically Reduced Graphene Oxide Using UV-induced Ag Nanoparticles

DING Yan-huai^{1,2}, GUO Jiang-jiang¹

(1. Institute of Rheology Mechanics, Xiangtan University, Xiangtan 411105, Hunan, China;

2. College of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, Hunan, China)

Abstract: Ultraviolet (UV) irradiation method was introduced to label the defects of graphene via the interaction between the Ag nanoparticles and oxygen-containing functional groups. Results show that Labeling Ag nanoparticles can provide information about the density and locations of the defects and offere new possibilities for preparation of Ag nanoparticles modified graphene in a simple way. Furthermore, the conductivity of the graphene can be improved by Ag nanoparticles.

Key words: chemically reduced graphene oxide (CRGO); Ag nanoparticles; labeling of defect; repairing of defect; ultraviolet(UV) irradiation

近年来,石墨烯作为一种新型功能纳米材料引起了科学家的广泛重视. 很多的化学和物理方法被开发用于制备石墨烯,如化学气相沉积^[1]、溶剂热^[2]、化学氧化还原^[3]和光化学催化^[4]等. 其中化学法一般以石墨为原料,通过氧化剂将石墨转化为氧化石墨烯,然后通过还原剂将氧化石墨烯还原成石墨烯^[5-7]. 在氧化过程中石墨的电子 π 键遭到破坏,一些含氧官能团引入氧化石墨烯. 氧化石墨烯可通过多种还原性物质转化为石墨烯,如水合肼^[8]、硼氢化钠^[9]、维生素 C^[10]、半胱氨酸^[11]和亚

硫酸钠^[12]等. 此外,热处理^[13]、紫外辐照^[14]、电化学催化^[15-16]等也能有效还原氧化石墨烯.

最近,一些研究结果表明化学法制备的石墨烯表面存在一定数量的含氧官能团和其他缺陷,导致其性能与本征态石墨烯有很大的差别^[17-19]. 这些官能团显著地改变了石墨烯的电子迁移性能,同时也赋予了石墨烯新的力、电和化学性质. 这些性质与含氧官能团的数量和分布存在一定的联系,因此直观表征这些缺陷对研究化学法制备石墨烯的性能非常重要. 本文提出了一种简单方法用于标记和修复

收稿日期: 2013-12-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51002128); 博士后基金资助项目(2013T60772)

作者简介: 丁燕怀(1980—), 男, 副教授, 主要从事纳米材料方面的研究, E-mail: yhding@xtu.edu.cn

化学法制备石墨烯的缺陷,即利用紫外光照产生的Ag纳米颗粒与缺陷处含氧环能团之间的相互作用,直观标记和修复石墨烯表面缺陷,一方面能提供缺陷的数量和分布信息,另一方面能对石墨烯表面缺陷进行修复.

1 实验

1.1 石墨烯的制备

以鳞片石墨为原料,采用 Hummers 法制备石墨烯. 首先将鳞片石墨与体积比为 1:2 的浓硝酸和浓硫酸混合液反应,将反应物移入冰浴后缓慢加入氯酸钾. 反应持续 120 h 后得到氧化石墨. 将氧化石墨清洗过滤多次,然后超声剥离得到氧化石墨烯. 氧化石墨烯在 100 °C 用水合肼处理 24 h 得到石墨烯,离心、清洗、真空干燥备用.

1.2 石墨烯的 Ag 纳米颗粒标记

图 1 为制备 Ag 纳米颗粒标记石墨烯的示意图. 紫外辐照硝酸银产生 Ag 纳米颗粒被诸多文献报道^[20-23],缺陷处的官能团与 Ag 纳米颗粒表面的羟基之间产生吸附作用,从而实现石墨烯表面缺陷的标记. 纳米颗粒的数量与分布为研究缺陷提供了直观的信息. 取 1.0 mg 石墨烯分散在 100 mL 去离子水中超声 30 min,然后滴加 0.05 mol/L 的硝酸银溶液 20 mL. 用波长为 172 nm 紫外灯处理混合液 24 h,然后过滤、清洗若干次,最后高速离心得到 Ag 纳米颗粒标记的石墨烯.

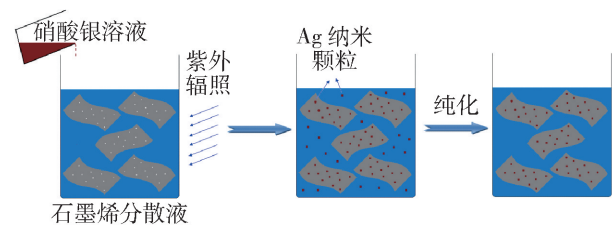


图 1 Ag 标记石墨烯缺陷的示意

Fig. 1 Schematic diagram of preparation of Ag labeling CRGO using UV-reduction

1.3 材料表征

氧化石墨烯、石墨烯和 Ag 标记石墨烯的形貌用原子力显微镜 (atomic force microscope (AFM), Veeco Multimode NS-3D) 和透射电子显微镜 (transmission electron microscope (TEM), FEI Tecnai G20) 进行表征. 其结构用傅里叶变换红外光谱 (Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), PE spectrum one) 和拉曼光谱 (Roman, Ditor LabRam-1B) 进行表征.

2 结果与讨论

图 2 为氧化石墨烯、石墨烯和 Ag 纳米颗粒标记石墨烯的 AFM 扫描图. 如图 2(a) 所示,氧化石墨烯表面存在大量的皱褶,且横向尺寸较大. 化学法制备石墨烯尺寸减小,表面光滑(见图 2(b)). 从图 2(c) 可看到 Ag 颗粒在石墨烯表面均匀分布,颗粒之间存在一定的距离. 石墨烯片层的厚度在 0.8 ~ 1.5 nm,表明制备的石墨烯基本上为单层结构. Ag 纳米颗粒的直径大约为 8 nm,与原位合成的石墨烯银复合材料不同^[24-26],Ag 纳米颗粒在石墨烯表面均匀分布,而且颗粒与颗粒之间间隔一定的距离.

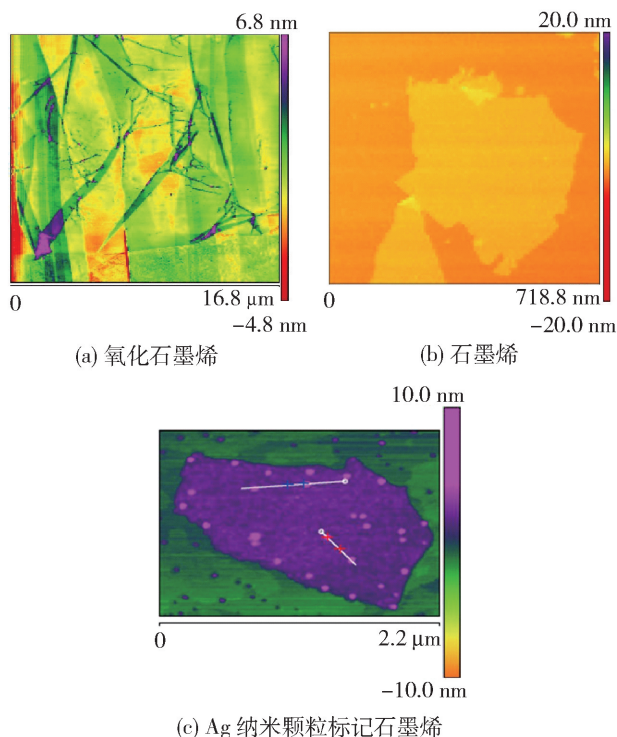


图 2 氧化石墨烯、石墨烯和 Ag 纳米颗粒标记石墨烯的 AFM 扫描

Fig. 2 AFM images of GO, CRGO and Ag labeling CRGO nanosheets

采用傅里叶变换红外光谱对 Ag 纳米颗粒与石墨烯表面缺陷之间的相互作用进行了表征. 图 3 分别是氧化石墨烯、石墨烯和 Ag 纳米颗粒标记石墨烯的红外光谱图. 从图 3(a) 中可看出,氧化石墨烯在 3400 cm^{-1} 左右有强的吸收峰,对应氧化石墨烯表面的 -OH , 1635 、 1310 cm^{-1} 处为 C=O 和 C-O 的吸收峰. 还原以后上述吸收峰变弱,表明水合肼处理除去了石墨烯表面的大多数含氧官能团. 如图 3(b) 所示,Ag 纳米颗粒标记的石墨烯与未标记石

墨烯相比,红外光谱在指纹区 $2\ 000 \sim 600\ \text{cm}^{-1}$ 存在微弱差异. Ag 纳米颗粒标记石墨烯的红外谱图中 $1\ 250$ 、 $1\ 740\ \text{cm}^{-1}$ 的特征峰对应 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{O}$, $3\ 000 \sim 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 之间的宽峰被认为是 $\text{COO}-$ 的特征峰. 在 Ag 纳米颗粒标记石墨烯的光谱中出现了酯基的吸收峰,推测可能是石墨烯表面含氧官能团与 Ag 纳米颗粒表面的羟基发生了化学吸附.

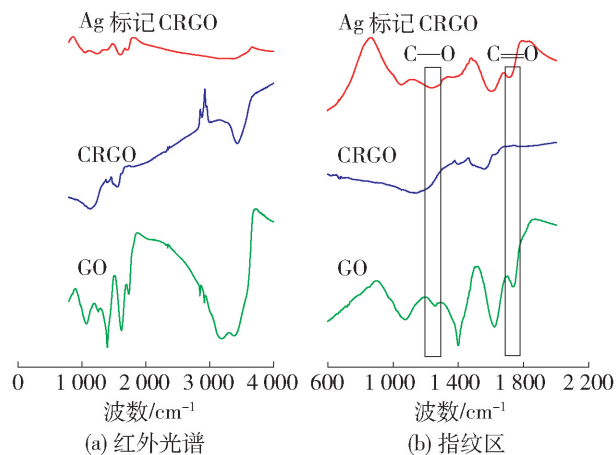


图3 氧化石墨烯、石墨烯和 Ag 纳米颗粒标记石墨烯的红外光谱

Fig. 3 FTIR spectrum of GO, CRGO, and Ag nanoparticles labeling CRGO

图4是样品的拉曼光谱图. 石墨烯的D带位于 $1\ 355\ \text{cm}^{-1}$, 通常被认为是石墨烯的无序振动峰, 用于表征石墨烯样品中的缺陷. G带位于 $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$, 对应 sp^2 和 sp^3 杂化碳原子的伸缩振动. D峰与G峰强度的比值 (I_D/I_G) 表示石墨烯的缺陷和空位. 如图4所示, 氧化石墨烯还原之后, I_D/I_G 增大, 表明氧化石墨烯结构向石墨烯转变. Ag 纳米颗粒标记之后 D、G 峰强度均有增加, 这是由于表面纳米颗粒引起了石墨烯拉曼信号增强^[27]. 而且 I_D/I_G 减小, 表示缺陷和空位数量降低. Ag 纳米颗粒填充在缺陷位置, 能弥补缺陷引起的物理性能下降, 对缺陷起到一定的修复作用.

图5是石墨烯和 Ag 纳米颗粒标记石墨烯的 TEM 图. 如图5(a)所示, 石墨烯中存在一些随机分布的缺陷, 原因可能是氧化还原过程导致石墨结构发生了破坏, 缺陷的存在会引起石墨烯物理和化学性质发生变化. 如图5(b)所示, 在 Ag 纳米颗粒标记的石墨烯中可看到 Ag 纳米颗粒的直径为 $6 \sim 8\ \text{nm}$, 且在石墨烯中没有看到如图5(a)中所示的缺陷, 证明紫外辐照产生 Ag 纳米颗粒成功地标记出了石墨烯中的缺陷. Ag 纳米颗粒对石墨烯缺陷的

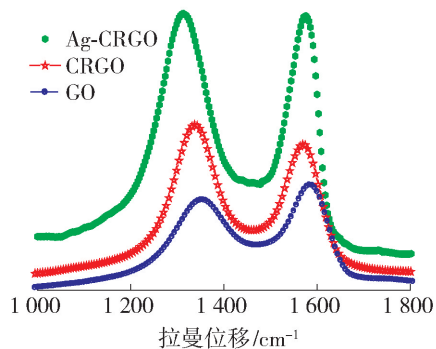


图4 氧化石墨烯、石墨烯和 Ag 纳米颗粒标记石墨烯的拉曼光谱

Fig. 4 Raman spectrum of GO, CRGO, and Ag nanoparticles labeling CRGO

修复有利于提高石墨烯的电导率, 但是对石墨烯其他物理和化学性能的影响还有待进一步的验证.

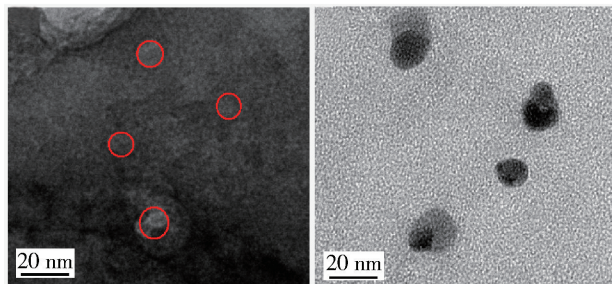


图5 石墨烯和 Ag 纳米颗粒标记石墨烯的 TEM 图

Fig. 5 Typical TEM images of CRGO and Ag nanoparticles labeling CRGO

3 结论

1) 通过紫外辐照产生 Ag 纳米颗粒, 利用纳米颗粒与石墨烯中缺陷处的含氧官能团之间的吸附作用实现对缺陷的标记.

2) 通过 Ag 纳米颗粒标记可直观反映出化学法制备石墨烯表面的缺陷位置和密度等信息, 从而为研究石墨烯的原子结构、物理和化学性质提供参考.

3) Ag 纳米颗粒对缺陷存在一定的修复作用, 有利于提高石墨烯的导电性能.

参考文献:

- [1] WANG X, YOU H, LIU F, et al. Large-scale synthesis of few-layered graphene using CVD [J]. Chemical Vapor Deposition, 2009, 15(1/2/3): 53-56.
- [2] CHOUCAIR M, THORDARSON P, STRIDE J A. Gram-scale production of graphene based on solvothermal synthesis and sonication [J]. Nat Nanotechnol, 2009, 4: 30-33.

- [3] CUI A L, FENG G X, ZHAO Y F, et al. Synthesis and separation of mellitic acid and graphite oxide colloid through electrochemical oxidation of graphite in deionized water [J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11 (2): 409-412.
- [4] DING Y H, ZHANG P, REN H M, et al. Preparation of graphene/TiO₂ anode materials for lithium-ion batteries by a novel precipitation method [J]. *Materials Research Bulletin*, 2011, 46(12): 2403-2407.
- [5] DREYER D R, PARK S, BIELAWSKI C W, et al. The chemistry of graphene oxide [J]. *Chem Soc Rev*, 2010, 39(1): 228-240.
- [6] LOH K P, BAO Q, ANG P K, YANG J. The chemistry of graphene [J]. *J Mater Chem*, 2010, 20 (12): 2277-2289.
- [7] 徐秀娟, 秦金贵, 李振. 石墨烯研究进展 [J]. *化学进展*, 2009, 21(12): 2559-2567.
XU Xiu-juan, QIN Jin-gui, LI Zhen. Research advances of graphene [J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(12): 2559-2567. (in Chinese)
- [8] GAO X, JANG J, NAGASE S. Hydrazine and thermal reduction of graphene oxide; reaction mechanisms, product structures, and reaction design [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 114(2): 832-842.
- [9] SHIN H J, KIM K K, BENAYAD A, et al. Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance [J]. *Adv Funct Mater*, 2009, 19(12): 1987-1992.
- [10] FERNANDEZ-MERINO M J, GUARDIA L, PAREDES J I, et al. Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(14): 6426-6432.
- [11] CHEN D, LI L, GUO L. An environment-friendly preparation of reduced graphene oxide nanosheets via amino acid [J]. *Nanotechnology*, 2011, 22 (32): 325601.
- [12] ZHOU T, CHEN F, LIU K, et al. A simple and efficient method to prepare graphene by reduction of graphite oxide with sodium hydrosulfite [J]. *Nanotechnology*, 2010, 21 (4): 045704.
- [13] CHEN W, YAN L, BANGAL P R. Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves [J]. *Carbon*, 2010, 48(4): 1146-1152.
- [14] GUARDIA L, VILLAR-RODIL S, PAREDES J I, et al. UV light exposure of aqueous graphene oxide suspensions to promote their direct reduction, formation of graphene-metal nanoparticle hybrids and dye degradation [J]. *Carbon*, 2012, 50(3): 1014-1024.
- [15] WANG Z, ZHOU X, ZHANG J, et al. Direct electrochemical reduction of single-layer graphene oxide and subsequent functionalization with glucose oxidase [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113 (32): 14071-14075.
- [16] GUO H L, WANG X F, QIAN Q Y, et al. A green approach to the synthesis of graphene nanosheets [J]. *ACS Nano*, 2009, 3(9): 2653-2659.
- [17] DING Y, JIANG Y, XU F, et al. Preparation of nanostructured LiFePO₄/graphene composites by coprecipitation method [J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12(1): 10-13.
- [18] ZHU C, GUO S, FANG Y, DONG S. Reducing sugar: new functional molecules for the green synthesis of graphene nanosheets [J]. *ACS Nano*, 2010, 4 (4): 2429-2437.
- [19] BAGRI A, MATTEVI C, ACIK M, et al. Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide [J]. *Nature Chemistry*, 2010, 2: 581-587.
- [20] SON W K, YOUK J H, LEE T S, et al. Preparation of antimicrobial ultrafine cellulose acetate fibers with silver nanoparticles [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2004, 25(18): 1632-1637.
- [21] SON W K, YOUK J H, PARK W H. Antimicrobial cellulose acetate nanofibers containing silver nanoparticles [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2006, 65(4): 430-434.
- [22] LI Z, HUANG H, SHANG T, et al. Facile synthesis of single-crystal and controllable sized silver nanoparticles on the surfaces of polyacrylonitrile nanofibres [J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(3): 917.
- [23] 侯丽, 徐国财, 汪厚安, 等. 紫外光辐照双原位同步合成纳米 Ag/PVP 复合物的结构特征 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2009, 25(12): 66-68.
HOU Li, XU Guo-cai, WANG Hou-an, et al. Constructure characterization of nano-silver/PVP composites synthesized Bi-in Situ UV irradiation [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2009, 25 (12): 66-68. (in Chinese)
- [24] PASRICHA R, GUPTA S, SRIVASTAVA A K. A facile and novel synthesis of Ag-graphene-based nanocomposites [J]. *Small*, 2009, 5(20): 2253.
- [25] ZHANG Z, XU F, YANG W, et al. A facile one-pot method to high-quality Ag-graphene composite nanosheets for efficient surface-enhanced Raman scattering [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(22): 6440-6442.
- [26] LU G, MAO S, PARK S, et al. Facile, noncovalent decoration of graphene oxide sheets with nanocrystals [J]. *Nano Research*, 2009, 2(3): 192-200.
- [27] JASUJA K, BERRY V. Implantation and growth of dendritic gold nanostructures on graphene derivatives: electrical property tailoring and Raman enhancement [J]. *ACS Nano*, 2009, 3(8): 2358-2366.