

微波法制备石墨烯及其金属复合材料

李 丽,张纪梅

(天津工业大学 环境与化学工程学院,天津 300387)

摘 要: 采用改进的 Hummers 法制备氧化石墨(GO),通过微波辐射法(MWI),以绿色、无毒的聚乙二醇(PEG)为还原剂和稳定剂,原位制备石墨烯(RGO)及其金属纳米复合材料,实现了GO的控制还原及金属纳米粒子的均匀附着.利用紫外吸收光谱(UV-Vis)、傅里叶红外光谱(FT-IR)、透射电子显微镜(TEM)对所得材料进行分析表征,并通过循环伏安法(CV)对材料的电化学性能进行研究.结果表明:制得的RGO材料呈电子透明状,金属纳米粒子均匀分散在RGO片层上;而且复合材料对铁氰化钾的电催化活性很高,可以用于电化学传感器等电化学领域.

关键词: 微波辐射;石墨烯/金属复合材料;聚乙二醇;原位制备

中图分类号: TQ131.2; O651.1

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2013)06-0036-05

Synthesis of graphene and graphene/metal composites by microwave irradiation

LI Li, ZHANG Ji-mei

(School of Environment and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract: The graphite oxide (GO) is prepared using the modified Hummers' method and is crushed with the help of ultrasonic wave. The colloidal form of graphene and graphene/metal composites is subsequently synthesised by situ reduction through microwave irradiation using polyethylene glycol (PEG) as a Environmentally friendly, non-toxic reducing agent and stabilizer, while make the metal nanoparticles uniformly adhere to their surface. The samples are characterized by UV-Vis spectroscopy (UV-Vis), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), transmission electron microscopy (TEM) and their electrochemical properties are studied by means of cyclic voltammetry (CV) in addition. The results suggest that obtained RGO is e-transparent and metal nanoparticles are uniformly dispersed on the RGO layers. And the composites show high electrocatalytic activity to ferricyanide and can be used as electrochemical sensors and other electrochemical fields.

Key words: microwave irradiation; graphene/metal nanocomposite; polyethylene glycol; situ synthesis

石墨烯(RGO)是由碳原子以 sp^2 杂化轨道形成的类六元环苯单元、无限扩展的二维碳材料,它一直被认为是假设性的结构,无法单独稳定存在.直到2004年,英国曼彻斯特大学 Geim 教授课题组^[1]第一次以微机械剥离法制备出石墨烯,推翻了二维晶体无法稳定存在的这一观点,引起了世界各国研究人员的兴趣.目前石墨烯是世界上最薄(0.35 nm)也是最坚硬的纳米材料,具有巨大的比表面积、良好的导电、导热性能以及力学性能^[2-3],被广泛应用于纳米复合材料^[4-5]、传感器^[6-7]、超级电容器^[8]、能量储存^[9]等领域.而石墨烯复

合材料是对石墨烯应用研究的重要方向,目前,石墨烯复合材料研究主要集中在石墨烯无机纳米复合材料和石墨烯聚合物复合材料上,尤其是石墨烯金属纳米复合材料^[5,10].通常情况下,由于石墨烯的极大比表面积、高导电性、良好的热稳定性,其可以作为金属纳米粒子的负载,并促进金属纳米粒子的反应活性和催化性能,而金属纳米粒子可以减少石墨烯片层间的相互作用,大大减少了团聚的可能.在负载过程中,石墨烯与金属纳米粒子主要通过疏水作用和静电作用结合在一起.这些石墨烯金属纳米粒子复合物也依然在

收稿日期: 2013-09-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21106101);天津市应用基础及前沿技术研究计划项目(12JCZDJC29500);天津市青年基金(13JCQNJC06300)

第一作者: 李 丽(1988—),女,硕士研究生.

通信作者: 张纪梅(1958—),女,博士,教授,硕士生导师. E-mail: zhangjimei6d311@163.com

催化、能量存储、光谱学、生物传感器等热门领域展现出许多特异的性质以及诱人的应用前景^[11-12]。从石墨烯被发现以来,制备方法已由最初的机械剥离法发展到众多物理化学方法^[13-15],其复合材料目前最主要的制备方法仍为氧化石墨还原法。然而,众多化学还原法或者采用毒性过大的还原剂,如水合肼、硼氢化钠等,或者使用复杂中间体进行功能化,影响复合材料本身的优良性能;或者是费时过长、步骤太过复杂^[16-17]。本课题采用改进 Hummers 法制备氧化石墨(GO),借助细胞粉碎分散为氧化石墨烯胶体溶液,然后以氧化石墨烯和金属盐为前驱体,采用微波辐射法,以聚乙二醇(PEG)为还原剂和稳定剂,原位还原制得石墨烯及其金属复合材料。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用试剂包括:鳞片石墨,青岛市莱西县胶体石墨公司产品;氯金酸、硝酸银,国药集团化学试剂有限公司产品;聚乙二醇 PEG(相对分子质量为 400)、铁氰化钾、亚铁氰化钾,天津科密欧化学试剂有限公司产品。以上试剂均为 AR 级别,未进一步纯化。用水均为二次蒸馏水。

所用仪器包括:MCR-3 型微波化学反应器,巩义市予华仪器有限责任公司产品;Helios- γ 型紫外可见分光光度计,Thermo Spectronic 公司产品;FTIR-650 型傅里叶变换红外光谱仪,天津港东科技发展有限公司产品;Hitachi H7650 型透射电子显微镜,日本日立公司产品;LK2010 型电化学工作站,天津市兰力科仪器有限公司产品。

1.2 氧化石墨的制备

氧化石墨(GO)以鳞片石墨为原料,以 KMnO_4 和浓 H_2SO_4 为氧化剂,利用改进的 Hummers 法制备^[18-19]。将所得的 GO 进行酸洗、水洗至中性,真空烘干后,研磨成粉末,待用。

1.3 石墨烯及其金属复合材料的制备

将 GO 粉末分散于二次蒸馏水中,细胞粉碎,制得 0.5 mg/mL 的氧化石墨烯胶体溶液。取 10 mL 上述溶液与 40 mL 5%PEG 溶液,用 NaOH 调 pH 到 11 以上,加入适量金属盐前驱液(氯金酸或者硝酸银),迅速置于微波反应器中,在 100 °C 反应 20 min,制得石墨烯金、银复合材料(Au/RGO、Ag/RGO)溶液,然后进行离心水洗后,重新分散在 5 mL 二次蒸馏水中,得到相应石墨烯金属复合物分散液,密封静置数天,观察其分散效果。

RGO 分散液使用相同步骤进行制备,无需加入金属盐溶液。

1.4 测试与表征

采用紫外可见分光光度计测定 GO、RGO 及其金属复合材料的紫外光谱;采用傅里叶变换红外光谱仪测定其红外谱图;采用透射电子显微镜观察其表面结构特征;采用 LK2010 电化学工作站测定其电化学性能,以组装不同复合物的玻碳电极(GC)为工作电极,铂丝为对电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,测试样品的 CV 曲线。

2 结果与讨论

2.1 紫外及外观表征

图 1 所示为 GO、RGO、Au/RGO、Ag/RGO 的紫外光谱。

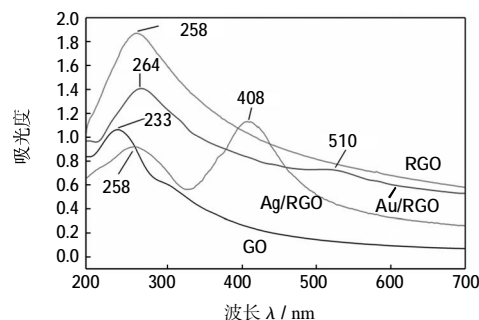


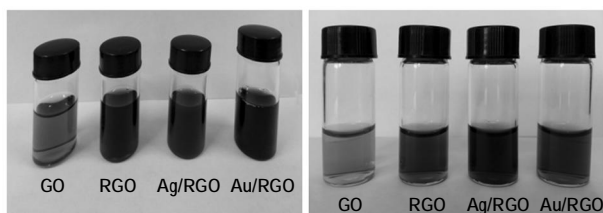
图 1 GO、RGO、Au/RGO、Ag/RGO 的紫外光谱图

Fig.1 UV-Vis spectra of GO, RGO, Au/RGO and Ag/RGO

由图 1 可以看出,GO 分散液还原前在 233 nm 处有较强的吸收峰,且在 300 nm 左右处有个小肩峰;经过还原后,由于其 C=C 双键 π - π 共轭结构得到部分恢复,RGO 反应液位于 233 nm 处的强峰红移至 258 nm 处,且 300 nm 处的肩峰消失。紫外光谱分析也是表征金属纳米颗粒形貌的重要手段,由图 1 还可以看出,Au/RGO、Ag/RGO 反应液分别在 510 nm、408 nm 处新增了金、银纳米颗粒的特征吸收峰,表明金、银纳米颗粒的生成,且位于 233 nm 处的峰红移至 264 nm、258 nm 处,说明石墨烯片层上金属纳米颗粒的形成对于氧化石墨的还原也有一定的促进作用,可能是由于金属纳米粒子本身具有的独特电子结构和优良导电性促进了氧化石墨和还原剂之间的电子交换。

图 2 所示为 GO、RGO、Au/RGO、Ag/RGO 溶液的外观图。

观察反应液的外观可以看出,GO 呈现为棕色溶液,RGO 呈现纯黑色,说明也被还原;而 Au/RGO 和



(a) 稀释前 (b) 稀释后

图 2 GO、RGO、Au/RGO、Ag/RGO 的外观图

Fig.2 Appearance of GO, RGO, Au/RGO and Ag/RGO

Ag/RGO 分别呈现紫黑色和深棕蓝色,表明金、银纳米颗粒的生成.且他们都能稳定存在,分散性很好,放置数周仍无沉淀产生.

上述紫外及外观表征表明,通过微波辐射法,以 PEG 为还原剂,可制得 RGO 及其金属复合材料.为进一步确定最佳反应时间,在还原制得 RGO 期间,每隔 5 min 取样进行紫外表征且观察溶液颜色变化,其紫外吸收光谱和外观图分别如图 3 和图 4 所示.

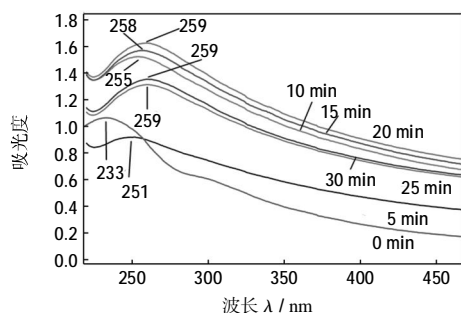


图 3 不同微波反应时间 RGO 的紫外吸收光谱

Fig.3 UV-Vis spectra of RGO processed in different times of microwave irradiation

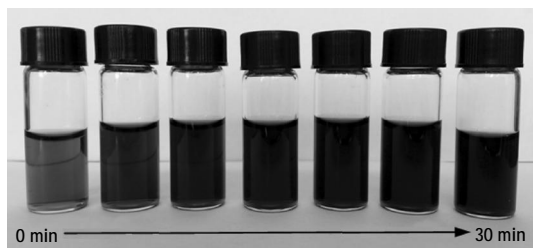


图 4 不同微波反应时间 RGO 的外观图

Fig.4 Appearance of RGO processed in different times of microwave irradiation

由图 3 图 4 可以看出,在前 15 min 还原效果非常明显,位于 233 nm 处的吸收峰迅速红移到 258 nm 处,且相应的溶液颜色变化非常明显;20 min 后溶液颜色几乎不变,其紫外吸收峰位置逐渐稳定.故最佳微波反应时间选择为 20 min.

2.2 红外表征

图 5 所示为 GO、RGO、Au/RGO、Ag/RGO 的红外

光谱图.

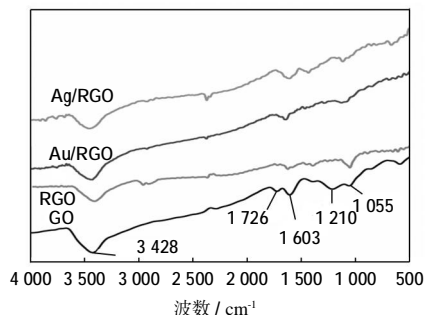


图 5 GO、RGO、Au/RGO 和 Ag/RGO 的 FT-IR 谱图

Fig.5 FT-IR spectra of GO, RGO, Au/RGO and Ag/RGO

由图 5 可见,GO 的 FT-IR 曲线上出现了 O—H ($3\ 400\text{ cm}^{-1}$)、C=O ($1\ 726\text{ cm}^{-1}$)、C—OH ($1\ 210\text{ cm}^{-1}$) 和 C—O—C ($1\ 050\text{ cm}^{-1}$) 的伸缩振动峰以及 O—H ($1\ 398\text{ cm}^{-1}$) 的弯曲振动峰,这些含氧官能团的存在说明了 GO 的生成.由 RGO、Au/RGO、Ag/RGO 的曲线可以看出,样品中 C=O ($1\ 726\text{ cm}^{-1}$)、C—OH ($1\ 210\text{ cm}^{-1}$) 的伸缩振动峰消失,且 O—H ($1\ 398\text{ cm}^{-1}$)、C—O—C ($1\ 050\text{ cm}^{-1}$) 的伸缩振动峰明显减弱,这一现象表明 RGO、Au/RGO、Ag/RGO 经历了脱氧还原的过程,且金、银纳米颗粒的形式在一定程度上促进了 GO 的还原.

2.3 电镜表征

为了对 GO、RGO 和 Au/RGO、Ag/RGO 的形貌有进一步的认识,考察其表面状态与金属纳米粒子的分布和形态,本文对其进行了 TEM 表征,如图 6 所示.

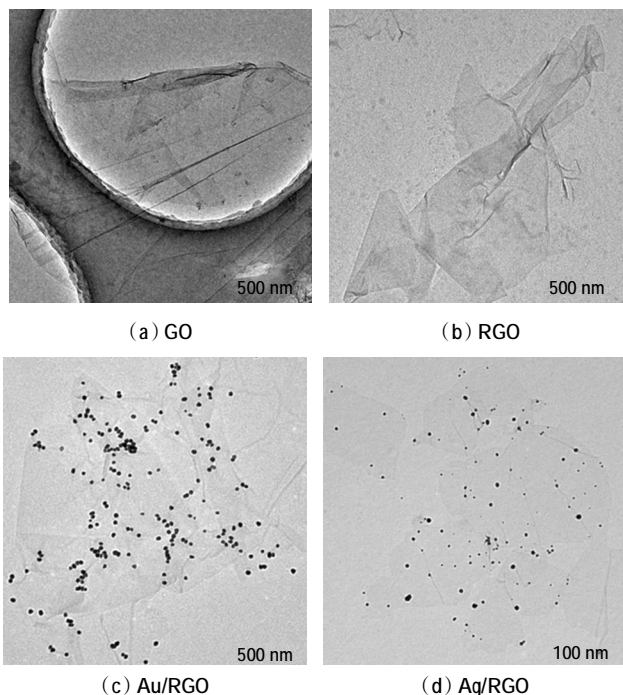


图 6 GO、RGO、Au/RGO 和 Ag/RGO 的 TEM 图

Fig.6 TEM spectra of GO, RGO, Au/RGO and Ag/RGO

由图 6 可以看出,氧化石墨烯不是单层结构,表面不是很平整,存在一些褶皱,尤其是边界存在折叠;经还原后,RGO 在电子束的照射下近乎是透明的,且与背景有很低的对比度,说明石墨烯具有很薄的厚度,且呈现出其本征性的褶皱,边缘卷曲折叠;由负载金、银纳米颗粒的石墨烯 TEM 图可以看出,金银纳米颗粒都相对均匀的分布在 RGO 片层上,且二者没有明显的团聚现象。

2.4 电化学性能测试

[Fe(CN)₆^{3-/4-}]是研究异相电子转移速率的优良氧化还原探针,还可用于探究不同分子同电极表面相互作用的本质.为了研究石墨烯及其金属复合物的电化学性质,采用[Fe(CN)₆^{3-/4-}]溶液为探针对 GC、GO/GC、RGO/GC、Au/RGO/GC、Ag/RGO/GC 电极进行研究.图 7 所示为不同修饰电极在 5 mM [Fe(CN)₆^{3-/4-}](含 0.1 mol/L 的 KCl)溶液中的循环伏安曲线。

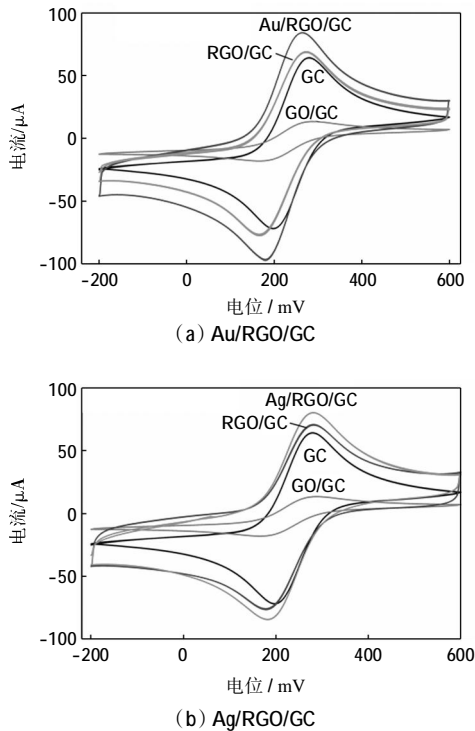


图 7 不同修饰电极的 CV 曲线
Fig.7 CV curves of different modified electrodes

由图 7 可以看出,曲线呈对称的氧化还原峰,裸 GC 有明显的氧化还原峰,这是由于其本身具有较强的电子转移能力;由于 GO 含有较多的含氧基团,使得 GO/GC 的电子转移能力严重下降,因此与 GC 相比,GO/GC 的氧化还原峰峰电流明显下降;而 RGO/GC 的峰电流相对裸 GC 有一定的升高,这是由于经还原后 RGO 的碳骨架共轭结构得到部分恢复,在电子转移中起到促进作用;由于石墨烯和金属纳米粒子本身是非

常优良的导电材料,二者协同作用更加提高了电子传输的速率,故 Au/RGO/GC、Ag/RGO/GC 的氧化还原峰电流明显增大。

图 8 所示为 GC、Au/RGO/GC、Ag/RGO/GC 电极在 5 mM K₃[Fe(CN)₆](含 0.1 mol/L 的 KCl)溶液中不同扫描速率下所获得的 CV 曲线,插图为峰电流(I_p)与扫描速率平方根(v^{1/2})的线性拟合。

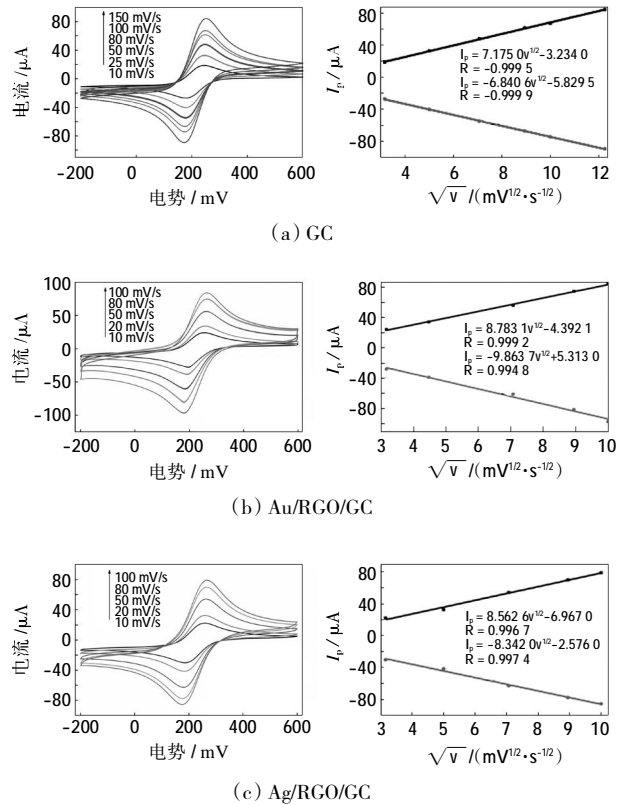


图 8 GC、Au/RGO/GC、Ag/RGO/GC 电极在不同扫描速率下的 CV 曲线
Fig.8 CV curves of GC, Au/RGO/GC and Ag/RGO/GC at different scanning speeds

由图 8 可以看出,随着扫描速度的增加,氧化还原峰电流随之增加,且峰电位随着扫描速度的增加产生一定的移动.由图 8 还可以看出,峰电流 I_p 与扫描速率的平方根呈线性关系,表明修饰 Au/RGO、Ag/RGO 前后的电极反应是一个可逆的扩散控制的电化学过程.基于上述实验结果,不同修饰电极的电化学有效面积 A 可由 Randles-Sevcik 方程计算:

$$I_p = 2.69 \times 10^5 A c D^{1/2} n^2 v^{1/2} \quad (1)$$

式中:I_p 为不同扫描速率的峰电流;c 为 K₃[Fe(CN)₆]溶液的浓度;D 为 K₃[Fe(CN)₆]溶液的扩散系数,D = 7.6 × 10⁶ cm²/s;n 为[Fe(CN)₆^{3-/4-}]氧化还原探针的电子转移属(n = 1);v 为扫描速率(V/s).经计算可知,Au/RGO/GC 的有效面积为裸 GC 电极的 1.25 倍,Ag/RGO/GC

的有效面积为裸 GC 电极的 1.17 倍. 这充分说明经 Au/RGO、Ag/RGO 修饰后的电极具有更大的有效电化学面积, 可作为优良的电化学材料, 应用于电化学传感器等领域.

3 结 论

(1) 以 PEG 为还原剂和稳定剂, 采用 MWI 法, 实现了石墨烯及其金、银纳米复合材料的绿色、快速制备, 且 RGO 在电子束照射下呈透明状, 呈现本征性的褶皱; 复合材料中, 金、银纳米颗粒均匀分布在石墨烯片层上, 制备的溶液能稳定存在并保存较长时间. 采用 MWI 法制备石墨烯及其金属复合材料, 条件温和, 反应过程不涉及任何环境污染, 符合绿色环保的要求, 且易于放大, 可推广到制备其他金属复合物中.

(2) 石墨烯金、银纳米颗粒复合材料修饰后的电极对 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 探针具有优良的电化学特性, 且较裸电极具有更大的有效电化学面积, 可作为优良的电化学材料, 应用于电化学传感器等领域.

参考文献:

- [1] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [2] RAO C N R, SOOD A K, SUBRAHMANYAM K S. Some novel attributes of graphene[J]. *Phys Chem Lett*, 2010(2): 572-580.
- [3] LEE C, WEI X, KY SAR J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. *Science*, 2008, 321(5887): 385-388.
- [4] YUM, LIU P R, SUN Y J, et al. Fabrication and characterization of graphene-Ag nanoparticles composites[J]. *J Inorg Mater*, 2012, 27(1): 89-94.
- [5] ZHANG F Y, WANG Z H, ZHANG Y Z, et al. Microwave-assisted synthesis of Pt/graphene nanocomposites for nonenzymatic hydrogen peroxide sensor[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2012, 7(3): 1968-1977.
- [6] YAO J, SUN Y, YANG M, et al. Chemistry, physics and biology of graphene-based nanomaterials: New horizons for sensing, imaging and medicine[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22(29): 14313-14329.
- [7] LIU Y, DONG X, CHEN P. Biological and chemical sensors based on graphene materials[J]. *Chem Soc Rev*, 2012, 41(6): 2283-307.
- [8] YAN J, WEI T, SHAO B, et al. Preparation of a graphene nanosheet/polyaniline composite with high specific capacitance [J]. *Carbon*, 2010, 48(2): 487-493.
- [9] 杨全红, 唐致远. 新型储能材料-石墨烯的储能特性及其前景展望[J]. *电源技术*, 2009, 33(4): 241-244.
- [10] ZAN R, BANGERT U, RAMASSE Q, et al. Interaction of metals with suspended graphene observed by transmission electron microscopy[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, 3(7): 953-958.
- [11] KAMAT P V. Graphene-based nanoarchitectures: Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional carbon support[J]. *J Phys Chem Lett*, 2009, 1(2): 520-527.
- [12] RAO C N, SOOD A K, SUBRAHMANYAM K S, et al. Graphene: The new two-dimensional nanomaterial[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2009, 48(42): 7752-7777.
- [13] SREEPRASAD T S, MALIYEKKAL S M, LISHA K P, et al. Reduced graphene oxide-metal/metal oxide composites: Facile synthesis and application in water purification[J]. *J Hazard Mater*, 2011, 186(1): 921-931.
- [14] ZHOU H, QIU C, LIU Z, et al. Thickness-dependent morphologies of gold on n-layer graphenes[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(3): 944-946.
- [15] MALE K B, LAM E, MONTES J, et al. Noninvasive cell-based impedance spectroscopy for real-time probing inhibitory effects of graphene derivatives[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4(7): 3643-3649.
- [16] YANG X, XU M S, QIU W M, et al. Graphene uniformly decorated with gold nanodots: In situ synthesis, enhanced dispersibility and applications[J]. *J Mater Chem*, 2011, 21(22): 8096-8103.
- [17] ZHANG Z, CHEN H H, XING C Y, et al. Sodium citrate: A universal reducing agent for reduction/decoration of graphene oxide with Au nanoparticles[J]. *Nano Research*, 2011, 4(6): 599-611.
- [18] JR W S H, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide[J]. *J Am Chem Soc*, 1958, 80(6): 1339.
- [19] KOV TYUKHOVA Nina I, OLLIVIER Patricia J, MARTIN Benjamin R, et al. Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations[J]. *Chem Mater*, 1999(11): 771-778.