复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第32卷 第4期 8月 2015年
Vol. 32 No. 4 August 2015

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20141209.001

石墨烯/纳米银复合材料的制备、微结构及其导电性能

顾善群[1]，李金焕*[1]，王海洋[2]，钟玲平[3]，王堂洋[1]，刘彬[1]，肖军[1]

（1. 南京航空航天大学 材料科学与技术学院，南京 211106；2. 合肥鑫晟光电科技有限公司，合肥 230012；
3. 南京航空航天大学 理学院，南京 210016）

摘 要： 将不同比例的氧化石墨烯(GO)和硝酸银混合，采用水合肼一步还原制备石墨烯/纳米银(RGO/Ag)复合材料。采用UV-vis、XRD、FTIR和SEM对RGO/Ag复合材料结构组成进行表征分析，并结合热流量和结构变化研究其构成和热处理工艺对导电性的影响。结果表明：Ag基本以类似球形与石墨烯(RGO)复合；RGO/Ag复合材料的导电性与其构成有很大关系，只有当GO加入量小于50 wt%时，Ag含量的提高和热处理工艺的优化可以明显改善复合材料的导电性，其中，GO加入量为16 wt%的RGO/Ag片方阻值可达到8 mΩ/□；当GO加入量高于50 wt%时，复合材料导电性与RGO接近，受Ag含量的提高和热处理工艺优化的影响较小。

关键词： 石墨烯；氧化石墨烯；纳米银；复合材料；导电性能

中图分类号： TB333 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)04-1061-06

石墨烯(RGO)具有极高的电子迁移率、优异的导热性、室温反常量子霍尔效应、双极化电场效应、透光性好、自旋传输和高弹性模量等特点，使其在复合材料、储能器件、透明电极、导电油墨等领域具有极大的应用前景[1-4]。银(Ag)为自然界电导率最高的金属，同时纳米银具有特殊的电子结构和巨大的比表面积。二者独特的性质使得石墨烯与纳米银复合的材料在纳米传感器[5-6]、复合导电纸[7]、透明导电薄膜[8-10]、低温导电油墨[11]等领域具有重要的应用前景，是石墨烯最受关注的研究方向之一。

Dinh等[12]用Vitamin C还原硝酸银和氧化石墨烯(GO)混合物，通过悬涂法制备氧化石墨烯/纳米银复合物薄膜；再将制得的薄膜在500 ℃下N_2/H_2中还原1 h，得到石墨烯/纳米银(RGO/Ag)复合材料，测得薄膜方阻R_S为270 Ω/□，导电性较单纯RGO薄膜(10.93 kΩ/□)约高40倍。Tien等[13]用硼氢化钠和乙二醇作为还原剂分步还原制备RGO/Ag复合材料，经测定这种薄膜透光率达到78%，R_S达到93 Ω/□，较单纯石墨烯(RGO)透明薄膜的电阻小2个数量级。此外，采用葡萄糖[14-15]、对苯二酚[16]等多种还原剂制备RGO/Ag复合材料均有报道。

如上述报道，通过GO与Ag化合物原位还原制备RGO/Ag复合材料是最为普遍采用的方法，该方法操作简单，并可提高GO与Ag的界面润湿性，RGO与Ag复合可获得二者的协同效应，制得的RGO/Ag复合材料比RGO导电性能更优异。RGO与Ag复合材料作为一种导电材料，其导电性能除受到RGO和Ag界面润湿程度影响外，还与RGO和Ag相对含量以及Ag形貌相关，但目前并未有针对性研究报道。通常催化、电极、表面增强拉曼以及传感器应用中RGO表面负载的银很少，而作为导电胶、导电浆料、电接触材料等的应用需要对RGO与Ag的构成在宽广范围内进行优化，以满足高导电性的性能要求。

本文以$AgNO_3$和GO为前驱体原位还原制备RGO/Ag复合材料，研究$AgNO_3$和GO配比、热处理工艺对复合材料结构和导电性能的影响。该研究将对导电胶、导电浆料、电接触材料的应用设计具有重要的指导作用。

收稿日期： 2014-07-25；**录用日期：** 2014-11-15；**网络出版时间：** 2014-12-09 10:04
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20141209.1004.001.html
基金项目： 江苏省博士后基金(1301056B)；中国博士后基金(2013M541660)；航空科学基金(2014ZF52070)；中央高校基本科研业务费专项资金(NZ2014108)；江苏省三维打印装备与制造重点实验室开放课题(BM2013006)
通讯作者： 李金焕，博士，副教授，研究方向为复合材料的基础和应用。 E-mail：jinhuan_nj@nuaa.edu.cn

引用格式： *顾善群，李金焕，王海洋，等. 石墨烯/纳米银复合材料的的制备、微结构及其导电性能[J]. 复合材料学报，2015，32(4)：1061-1066. Gu S Q，Li J H，Wang H Y，et al. Preparation of graphene/nano-Ag composite，microstructure and electrical property[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(4)：1061-1066.*

http://fhclxb.buaa.edu.cn

1　实验材料及方法

1.1　原　料

天然石墨粉由上海华谊集团华原化工有限公司生产，80%水合肼由上海久亿化学试剂有限公司生产，硝酸银由广东光华科技股份有限公司生产，过硫酸钾、五氧化二磷、浓硫酸、高锰酸钾、浓盐酸、30%双氧水和无水乙醇由南京化学试剂有限公司生产。

1.2　石墨烯/纳米银复合材料的制备

采用改进的 Hummers 法制备 GO[17-18]。不同质量比的 GO 和硝酸银混合物 200 mg 分散在 400 mL 去离子水中，超声分散 1 h。将混合溶液置于三口烧瓶中，室温下搅拌 20 h，再加入 5 mL 80%的水合肼，95 ℃下还原 24 h。用去离子水和无水乙醇洗涤产物至中性，将产物在 30 ℃下真空干燥，根据 GO 与硝酸银不同加入质量比得到不同 GO 加入量的 RGO/Ag 复合材料粉末，如表 1 所示。

表 1　实验用 RGO/Ag 复合材料

Table 1　Experiment of RGO/Ag composites

Name	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#
GO content/wt%	0	4	16	28	50	77	94	100

1.3　表征方法和性能测试方法

采用 UV-3600 紫外分光光度计(日本 Shimadzu 公司)测定分散液的吸光度。采用德国 Bruker D8-Advance X 射线衍射仪(XRD)(Cu $K\alpha$ 射线，λ=0.154 178 nm)表征样品的物相。采用 Nexus670 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)(美国 Nicolet 公司，KBr 压片)测定样品的红外光谱。采用 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)(日本 Hitachi 公司)观察样品的表面形貌。

采用 FW-4A 型粉末压片机(天津市光学仪器厂)压片，于 20 MPa 下保压 2 min，样品厚度为 0.4 mm。利用 RTS-9 型双电测四探针测试仪(台湾台力电子(东莞)有限公司)测试样品的方阻。采用 200F3 差示扫描量热仪(DSC)(德国 NETZSCH 公司)进行热流量分析，测试条件：N_2 气氛，温度为 40～450 ℃，升温速率为 10 ℃/min。

2　结果与讨论

2.1　表征与分析

图 1 是 GO、RGO/Ag(4#)的 UV-vis。GO 在 228 nm 处出现 C-C 骨架 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁峰(K 带)，在 301 nm 处出现碳骨架双键所连 C═O 上未成键的孤对电子 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁峰(R 带)[19]。加入水合肼还原后，在 350～500 nm 内出现纳米 Ag 的吸收峰[20]，表明 Ag^+ 被还原。同时 GO 被还原，共轭结构得到大幅恢复，K 带的 π^* 反键轨道能量降低使 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁所需能量降低，跃迁峰红移到 262 nm；碳骨架双键所连 C═O 被大量还原，因而 R 带跃迁峰消失。

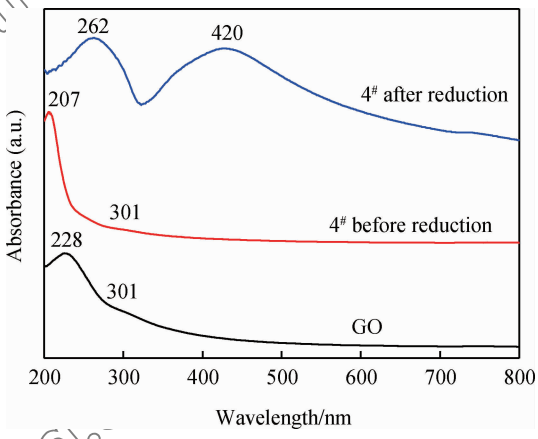


图 1　GO、RGO/Ag 的 UV-vis

Fig. 1　UV-vis of GO and RGO/Ag

图 2 为 GO、RGO 和 RGO/Ag 的 XRD 谱图。由于 GO 结构含有大量的缺陷和含氧基团，只在 11.58°出现一个微弱特征峰(0 0 1)。加入水合肼还原后的 RGO，在 11.58°特征峰消失，在 24.2°出现一个宽峰，说明 GO 被还原。通过与标准 JCPDS 卡片对照发现，RGO/Ag 在 38.1°、44.3°、64.4°、77.4°和 81.5°处的衍射峰与立方相 Ag 的标准峰一致，这些衍射峰分别对应于立方相 Ag 的(1 1 1)、(2 0 0)、(2 2 0)、(3 1 1)和(2 2 2)晶面(JCPDS NO. 04-0783)；同时也清晰地看到 RGO 的特征衍射峰(2θ= 24.2°)。

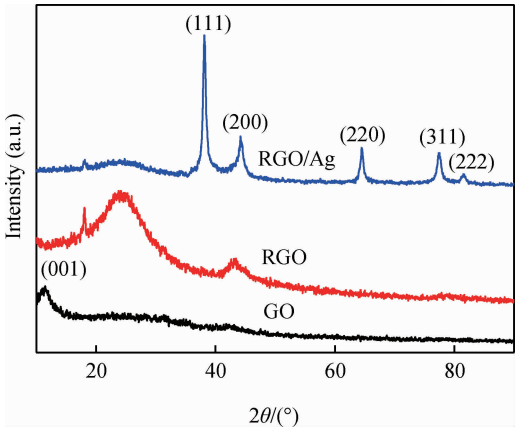


图 2　GO、RGO 和 RGO/Ag 的 XRD 图谱

Fig. 2　XRD spectra of GO, RGO and RGO/Ag

http://fhclxb.buaa.edu.cn

图 3 为 GO、RGO 和 RGO/Ag 的 FTIR。GO 在 3 385 cm^{-1} 处出现—OH 的伸缩振动峰，1 725 cm^{-1} 处出现—COOH 的 C═O 的伸缩振动峰，1 620 cm^{-1} 处出现芳香骨架 C═C 的振动峰[21-22]。与 GO 相比，RGO 在 1 390 cm^{-1} 和 1 280 cm^{-1} 的—OH 吸收峰完全消失，1 725 cm^{-1} 处出现的—COOH吸收峰完全消失，1 086 cm^{-1} 的 C—O 吸收峰也明显减弱，表明水合肼还原了 GO。相比于 RGO，RGO/Ag 的含氧基 C—O 的吸收峰进一步减弱，—OH、—COOH 吸收峰消失，且随着 RGO/Ag 中 Ag 含量的升高，含氧基团吸收峰进一步减弱。这表明，纳米银的形成在一定程度上提高了 GO 的还原程度。

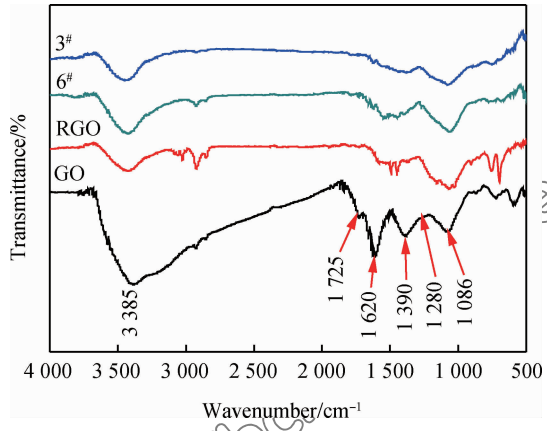


图 3　GO、RGO 和 RGO/Ag 的 FTIR

Fig. 3　FTIR of GO, RGO and RGO/Ag

2.2　表面形貌

图 4 为室温下 RGO/Ag 复合材料的 SEM 照片。可知，纳米银的尺寸主要分布在 80～150 nm。当 GO 加入量较少时，RGO 片分散在纳米银中，生成的纳米银颗粒大多呈团聚状态（见图 4 中 2#～4#）。随着 GO 加入量增加，RGO 片彼此相互接触并叠加，形成 RGO 片层网络，纳米银颗粒分散在 RGO 片层之间，且团聚现象大大减低（见图 4 中 5#～7#）。

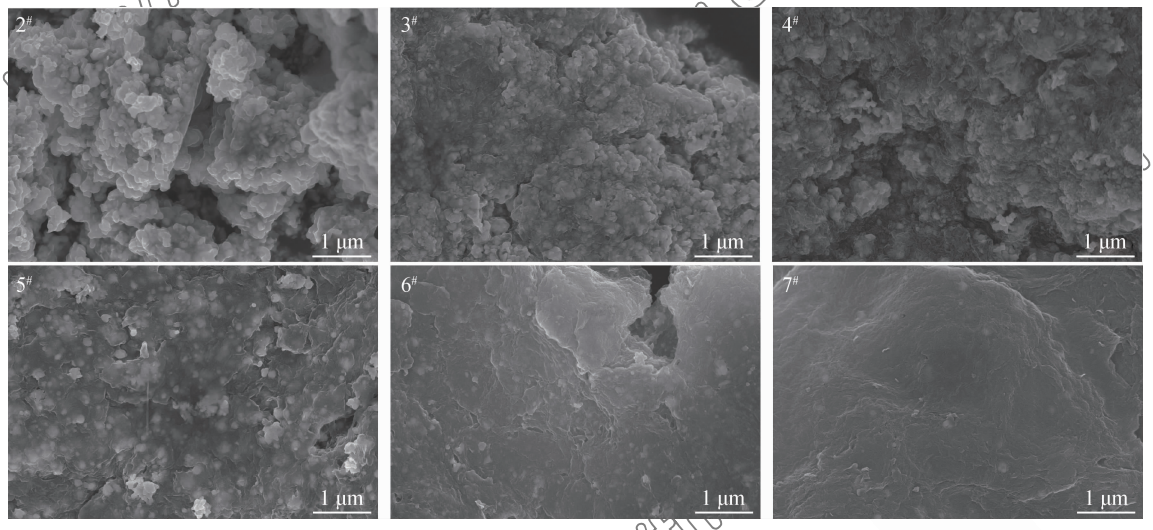


图 4　室温下 RGO/Ag 的 SEM 照片

Fig. 4　SEM images of RGO/Ag at room temperature

2.3　导电性能

图 5 为室温下 RGO/Ag 复合材料方阻值随 GO 加入量的变化。可以看出，GO 加入量＜50 wt%时，随着 Ag 化合物加入量增大，复合材料方阻快速下降；但当 GO 加入量＞50 wt%，方阻随 Ag 化合物加入量变化较小，与 RGO 接近。这是因为，复合材料中 RGO 含量小于一定值时，纳米银为连续相，RGO 为分散相，Ag 含量的增加将使松散 Ag 颗粒的导通程度增大（图 4 中 2#～4#），因此表现出了随 Ag 含量增加方阻值快速降低现象；同理，当复合材料中 RGO 含量大于一定值时，RGO 为连续相，而纳米银为分散相，增加纳米银含量并未使 RGO 的联通程度增加（图 4 中 5#～7#）。值得注意的是，对 RGO 中引入少量纳米银体系（6#、7#），Ag 的引入可降低 RGO 片层间的界面电阻；另外，纳米银的引入提高 GO 的还原程度（见图 3），两因素均使 6#、7# 方阻值低于 RGO，这也直接解释了与 Ag 复合的 RGO 导电薄膜的导电性优于 RGO 的原因。

图 6 为 RGO/Ag 片不同温度烧结 1 h 方阻变化曲线。由图可知，经过烧结处理，RGO/Ag 方阻逐

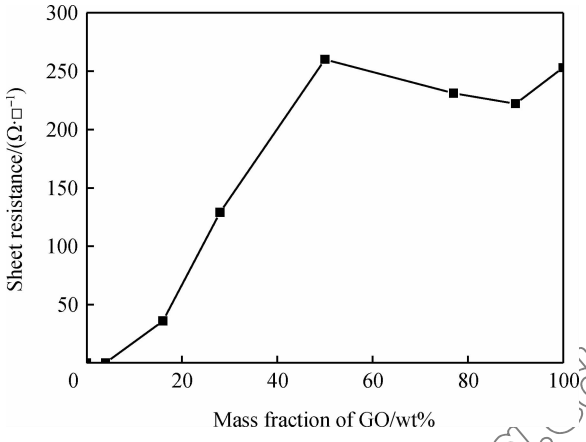


图 5　室温下不同 GO 加入量的 RGO/Ag 方阻

Fig. 5　Sheet resistance of RGO/Ag with the variation of GO addition at room temperature

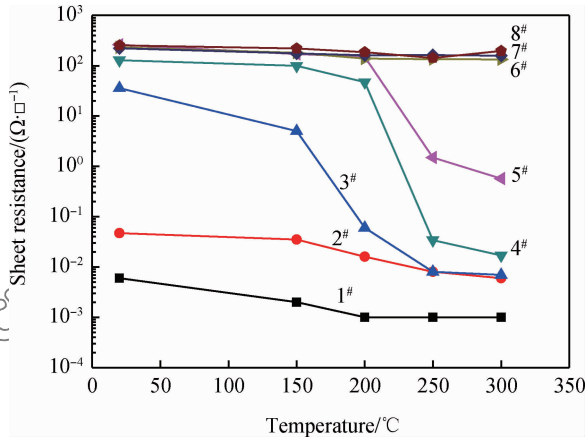


图 6　不同热处理温度的 RGO/Ag 方阻

Fig. 6　Sheet resistance of RGO/Ag heat treated at different temperature

渐降低，且 GO 加入量小于等于 50 wt%的 RGO/Ag 方阻随着热处理温度升高急速下降（1# ～5#），但 GO 加入量大于 50 wt%的复合材料方阻值变化较小。如 200 ℃时 3# 样品方阻骤降，最终方阻值可达到 8 mΩ/□。图 7 为 RGO/Ag 复合材料 3# 样品的 DSC 曲线，可以看出，自 150 ℃开始曲线出现较宽的放热峰，表明纳米银开始熔融，大幅度熔融发生在 200 ℃附近，并于 263 ℃放热峰达到极值。对比图 6 和图 7，RGO/Ag 样品的熔融行为与其导电性变化完全吻合。对于纳米银为连续相的复合材料，纳米银熔融极大地促进了高效导电网络的形成；而对于纳米银分散于 RGO 中的样品（如 6#、7#），纳米银的熔融对 RGO 为主的导电网络贡献则有限。

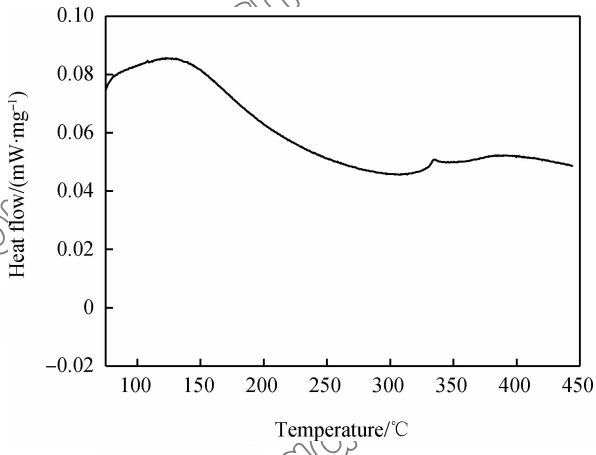
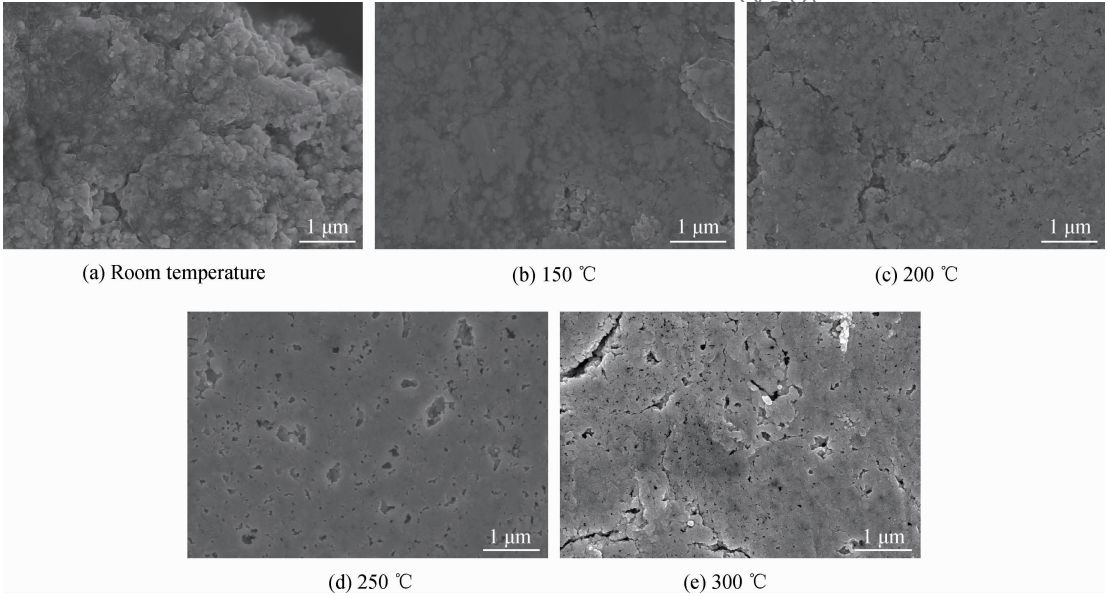


图 7　RGO/Ag 复合材料 3# 样品的 DSC 曲线

Fig. 7　DSC curve of RGO/Ag composites sample 3#



(a) Room temperature　(b) 150 ℃　(c) 200 ℃

(d) 250 ℃　(e) 300 ℃

图 8　不同热处理温度下 RGO/Ag 复合材料 3# 样品的 SEM 照片

Fig. 8　SEM images of RGO/Ag sample 3# heat treated at different temperatures

http://fhclxb.buaa.edu.cn

图 8 为不同热处理温度下 RGO/Ag 复合材料 3# 样品的 SEM 照片。可以直观看出，随着温度的升高，纳米银的聚集体熔融，当温度升至 250 ℃左右时，微相中基本无纳米银颗粒，Ag 联通为一体。300 ℃烧结的样品，表面粗糙并有裂纹，是因为在较高温度下 RGO 残余的含氧基团受热分解，产生的气体使复合材料表面产生一定数量的孔洞。

3 结 论

(1) 以硝酸银和氧化石墨烯(GO)为原料，采用原位还原法制备石墨烯/纳米银(RGO/Ag)复合材料。Ag 基本以类似球形与石墨烯(RGO)复合形成 RGO/Ag 复合材料。

(2) 对于 GO 加入量小于 50 wt%的 RGO/Ag 复合材料，纳米银为连续相，Ag 含量和热处理工艺的改变对复合材料的导电性具有较大的影响，银含量的增加和 150～300 ℃的热处理能大幅降低复合材料电阻，形成高效的导电网络。

(3) 对于 GO 加入量超过 50 wt%的 RGO/Ag 复合材料，RGO 为连续相，Ag 含量和热处理工艺改变对 RGO/Ag 复合材料导电性改善程度较小，但少量复合纳米银可降低 RGO 片层界面电阻，使复合材料导电性优于 RGO。

参考文献：

[1] Rao C N R, Sood A K, Subrahmanyam K S, et al. Graphene: The new two-dimensional nanomaterial[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2009, 48(42): 7752-7777.

[2] Ren F, Zhu G M, Ren P G. The latest advanves in preparation and application of nano graphene composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(2): 263-272 (in Chinese).
任芳，朱光明，任鹏刚. 纳米石墨烯复合材料的制备及应用研究进展[J]. 复合材料学报，2014，31(2)：263-272.

[3] Yang W, Ratinac K R, Ringer S P, et al. Carbon nanomaterials in biosensors: should you use nanotubes or graphene?[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49(12): 2114-2138.

[4] Singh V, Joung D, Zhai L, et al. Graphene based materials: past, present and future[J]. Progress in Materials Science, 2011, 56(8): 1178-1271.

[5] Xie Y, Li Y, Niu L, et al. A novel surface-enhanced Raman scattering sensor to detect prohibited colorants in food by graphene/silver nanocomposite[J]. Talanta, 2012, 100(13): 32-37.

[6] Liu X, Wang F, Aizen R, et al. Graphene oxide/nucleic-acid-stabilized silver nanoclusters: functional hybrid materials for optical aptamer sensing and multiplexed analysis of pathogenic DNAs[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(32): 11832-11839.

[7] Chen J, Bi H, Sun S, et al. Highly conductive and flexible paper of 1D silver-nanowire-doped graphene[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(4): 1408-1413.

[8] Tien H W, Huang Y L, Yang S Y, et al. The production of graphene nanosheets decorated with silver nanoparticles for use in transparent, conductive films[J]. Carbon, 2011, 49(5): 1550-1560.

[9] Hsiao S T, Tien H W, Liao W H, et al. A highly electrically conductive graphene-silver nanowire hybrid nanomaterial for transparent conductive films[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2014, 2(35): 7284-7291.

[10] De S, Higgins T M, Lyons P E, et al. Silver nanowire networks as flexible, transparent, conducting films: extremely high DC to optical conductivity ratios[J]. ACS Nano, 2009, 3(7): 1767-1774.

[11] Xu L P, Yang G Y, Jing H Y, et al. Ag-graphene hybrid conductive ink for writing electronics[J]. Nanotechnology, 2014, 25(5): 055201.

[12] Dinh D A, Hui K S, Hui K N, et al. Green synthesis of high conductivity silver nanoparticle-reduced graphene oxide composite films[J]. Applied Surface Science, 2014, 298: 62-67.

[13] Tien H W, Huang Y L, Yang S Y, et al. The production of graphene nanosheets decorated with silver nanoparticles for use in transparent, conductive films[J]. Carbon, 2011, 49(5): 1550-1560.

[14] Das M R, Sarma R K, Borah S C, et al. The synthesis of citrate-modified silver nanoparticles in an aqueous suspension of graphene oxide nanosheets and their antibacterial activity[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2013, 105: 128-136.

[15] Chook S W, Chia C H, Zakaria S, et al. Antibacterial performance of Ag nanoparticles and AgGO nano-composites prepared via rapid microwave-assisted synthesis method[J]. Nanoscale Research Letters, 2012, 7(1): 1-7.

[16] Ma J, Zhang J, Xiong Z, et al. Preparation, characterization and antibacterial properties of silver-modified graphene oxide[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(10): 3350-3352.

[17] Kovtyukhova N I, Ollivier P J, Martin B R, et al. Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations[J]. Chemistry of Materials, 1999, 11(3): 771-778.

[18] Hummers W S, Jr, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80(6): 1339.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

[19] Pham V H, Cuong T V, Hur S H, et al. Chemical functionalization of graphene sheets by solvothermal reduction of a graphene oxide suspension in N-methyl-2-pyrrolidone[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(10): 3371-3377.

[20] Sondi I, Goia D V, Matijević E. Preparation of highly concentrated stable dispersions of uniform silver nanoparticles [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 260(1): 75-81.

[21] Pham V H, Cuong T V, Hur S H, et al. Chemical functionalization of graphene sheets by solvothermal reduction of a graphene oxide suspension in N-methyl-2-pyrrolidone[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(10): 3371-3377.

[22] Chandra S, Bag S, Bhar R, et al. Sonochemical synthesis and application of rhodium-graphene nanocomposite[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2011, 13(7): 2769-2777.

Preparation of graphene/nano-Ag composite, microstructure and electrical property

GU Shanqun[1], LI Jinhuan*[1], WANG Haiyang[2], ZHONG Lingping[3], WANG Tangyang[1], LIU Bin[1], XIAO Jun[1]

(1. College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211116, China; 2. Hefei Xinsheng Optoelectronic Co. Ltd, Hefei 230012, China; 3. College of Science, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: The graphene/nano-Ag(RGO/Ag) composite was prepared by a simple one-step chemical method, in which the hydrazine hydrate was used as a reductant. The microstructure and the components of the RGO/Ag composite were characterized by UV-vis, XRD, FTIR, SEM. Through analyzing heat flow and structure change, the influence of material structure and heat treatment on electrical conductivity of RGO/Ag composite was investigated. The results indicate that similar spherical Ag can be successfully synthesised companying with the reduction of silver nitrate and thus the RGO/Ag composite is prepared. The conductivity of the RGO/Ag composite increases significantly through adjusting Ag addition and heat treatment, when the loading amount of GO is below 50 wt%. The sheet resistance of RGO/Ag composite can be reached to 8 mΩ/□, when the loading amount of GO is 16 wt%. However, Ag content and heat treatment have much less effect on the conductivity of the resulting composite, when the loading amount of GO is more than 50 wt%.

Keywords: graphene; graphene oxide; nano-Ag; composites; electrical property

http://fhclxb.buaa.edu.cn