

# 纳米银石墨烯的制备及其疏水性能的研究

徐想想<sup>1</sup>, 韩王浩<sup>1</sup>, 胡露露<sup>1,2</sup>, 高建纲<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>安徽工程大学化学与环境工程学院, 安徽 芜湖

<sup>2</sup>功能配合物材料化学与应用安徽省重点实验室, 安徽 芜湖

Email: \*gaojiangang@ahpu.edu.cn

收稿日期: 2021年7月20日; 录用日期: 2021年8月10日; 发布日期: 2021年8月17日

## 摘要

概述了纳米银石墨烯(AgNPs-rGO)的制备方法, 通过抗坏血酸还原并加入PVP减少纳米银粒子的团聚得到纳米银石墨烯(AgNPs-rGO)复合材料, 然后用SEM和FTIR对纳米银石墨烯复合材料进行了表征, 采用微观接触角测量仪研究了纳米银石墨烯复合材料的疏水性能。结果表明: 当AgNO<sub>3</sub>:GO质量比为2:1时, 制得的AgNPs-rGO复合材料的水接触角为36°, 在此复合材料中有最优的疏水性能。

## 关键词

纳米银石墨烯, 复合材料, 疏水性

# Preparation and Hydrophobic Property of Silver Nanoparticle-Graphene Composites

Xiangxiang Xu<sup>1</sup>, Wanghao Han<sup>1</sup>, Lulu Hu<sup>1,2</sup>, Jiangan Gao<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>School of Chemical and Environmental Engineering, Anhui Polytechnic University, Wuhu Anhui

<sup>2</sup>Anhui Laboratory of Functional Coordinated Complexes for Materials Chemistry and Application, Wuhu Anhui

Email: \*gaojiangang@ahpu.edu.cn

Received: Jul. 20<sup>th</sup>, 2021; accepted: Aug. 10<sup>th</sup>, 2021; published: Aug. 17<sup>th</sup>, 2021

## Abstract

The preparation methods of silver nanoparticle-graphene composites (AgNPs-rGO) were summarized and a series of AgNPs-rGO were obtained by ascorbic acid reduction. The obtained AgNPs-rGO

\*通讯作者。

composite materials were subsequently analyzed by SEM and FTIR spectroscopy and their hydrophobic properties were characterized by using a micro contact angle measuring instrument. The results show that when the mass ratio of AgNO<sub>3</sub> and GO is 2:1, the water contact angle of AgNPs-rGO composite material is about 36° and this corresponding composite has the best hydrophobic property.

## Keywords

Silver Nanoparticle-Graphene Composites, Compound Material, Hydrophobic

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

碳是组成生物体的最重要元素，可以以石墨、金刚石、富勒烯、碳纳米管和石墨烯等多种同素异形体的形式存在。由于碳元素具有形成复杂多样的有机化合物甚至聚合物的独特能力，在过去几十年中人们合成了大量碳基复合材料并使之各具特征。其中，石墨烯作为典型的新一代碳的同素异形体，因其特殊的二维结构而备受关注[1]。

石墨烯是一种由碳原子以 sp<sup>2</sup> 杂化轨道组成的六角形呈蜂巢晶格的平面薄膜，具有优异的光学、电学和热学性能[2]，另外，超大的比表面积使石墨烯能够负载纳米银等多种纳米材料，可使制得的复合材料展示出良好的表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应[3]。在化学、光学、热学、电学、力学等领域具有优异的表现[4] [5] [6]。本论文以抗坏血酸为还原剂、PVP 为保护剂，制备了系列纳米银石墨烯复合材料并重点研究了该类复合材料的疏水性能。

## 2. 试验部分

### 2.1. 仪器与试剂

扫描电子显微镜(S-4800 型)，日本 Hitachi 公司；傅里叶变换红外光谱仪(FTIR-650 型)，港东科技股份有限公司；全自动视频微观接触角测量仪(OCA40Micro 型)，捷克 ESEM 公司；台式高速离心机(H/T16MMM 型)，湖南赫西仪器装备有限公司；超声波清洗器(KQ-50DE 型)，昆山市超声仪器有限公司。

氧化石墨烯(GO)，安徽工程大学实验室所制；硝酸银(AR)，上海阿达玛斯试剂有限公司；抗坏血酸(AR)，上海阿达玛斯试剂有限公司；聚乙烯吡咯烷酮(K30)，梯希爱(上海)化成工业发展有限公司；无水乙醇(AR)，上海泰坦科技股份有限公司。

### 2.2. 制备方法

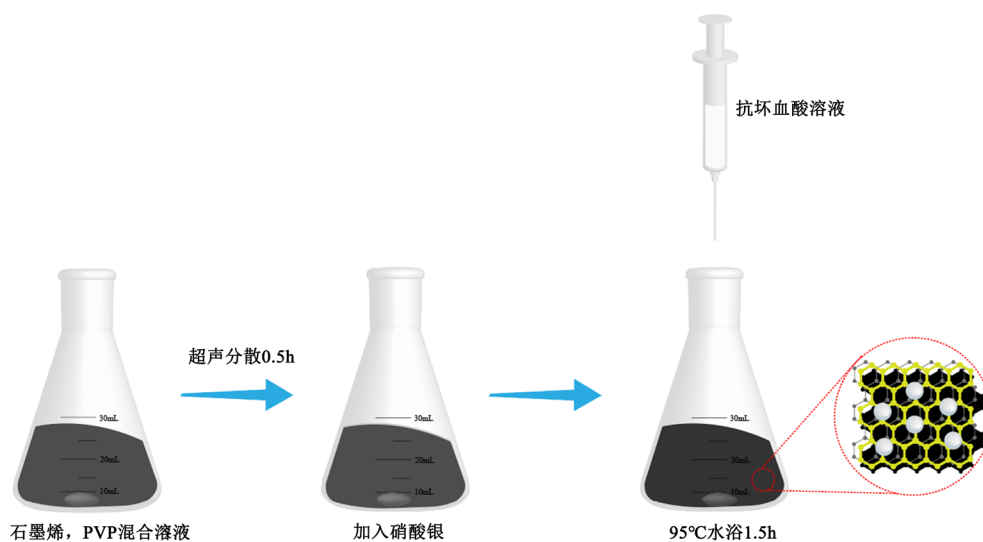
纳米银石墨烯的制备流程图如图 1 所示。将 5 mg 氧化石墨烯(GO)和适量的聚乙烯吡咯烷酮(PVP:AgNO<sub>3</sub> 为 1.5:1)，在去离子水中超声分散 0.5 h，按照 5:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 的质量比加入硝酸银(AgNO<sub>3</sub>)，各样品的试剂用量如下表 1 所示。再次超声分散 5 min 后，转移至 95℃的水浴锅内，用注射器逐滴加入适量的抗坏血酸溶液，继续水浴加热 1.5 h 之后，样品分别用无水乙醇和蒸馏水离心洗涤

(11,000 r/min), 并在 60℃ 真空干燥 8 h。得到 AgNPs-rGO1、AgNPs-rGO2、AgNPs-rGO3、AgNPs-rGO4、AgNPs-rGO5。

**Table 1.** Dosage of experimental reagents

**表 1.** 各类试剂用量一览表

实验	GO 用量/mg	AgNO <sub>3</sub> 用量/mg	PVP 用量/mg
AgNPs-rGO1	5	1	1.5
AgNPs-rGO2	5	5	7.5
AgNPs-rGO3	5	10	15
AgNPs-rGO4	5	15	22.5
AgNPs-rGO5	5	20	30



**Figure 1.** Schematic illustration of preparation of silver nanoparticle-graphene composites

**图 1.** 纳米银石墨烯复合材料制备流程图

## 2.3. 样品表征测试

### 2.3.1. SEM 表征

取少量 GO 与不同比例硝酸银制得的 AgNPs-rGO 粘附在样品台的导电胶上, 用洗耳球吹去多余样品, 在电压 5KV 条件下进行扫描电镜测试和观察。

### 2.3.2. FTIR 表征

将干燥后的将 GO 与 AgNPs-rGO 复合材料采用溴化钾研磨压片后, 使用傅里叶变换红外光谱仪进行 FTIR 表征。

## 2.4. 样品性能测试

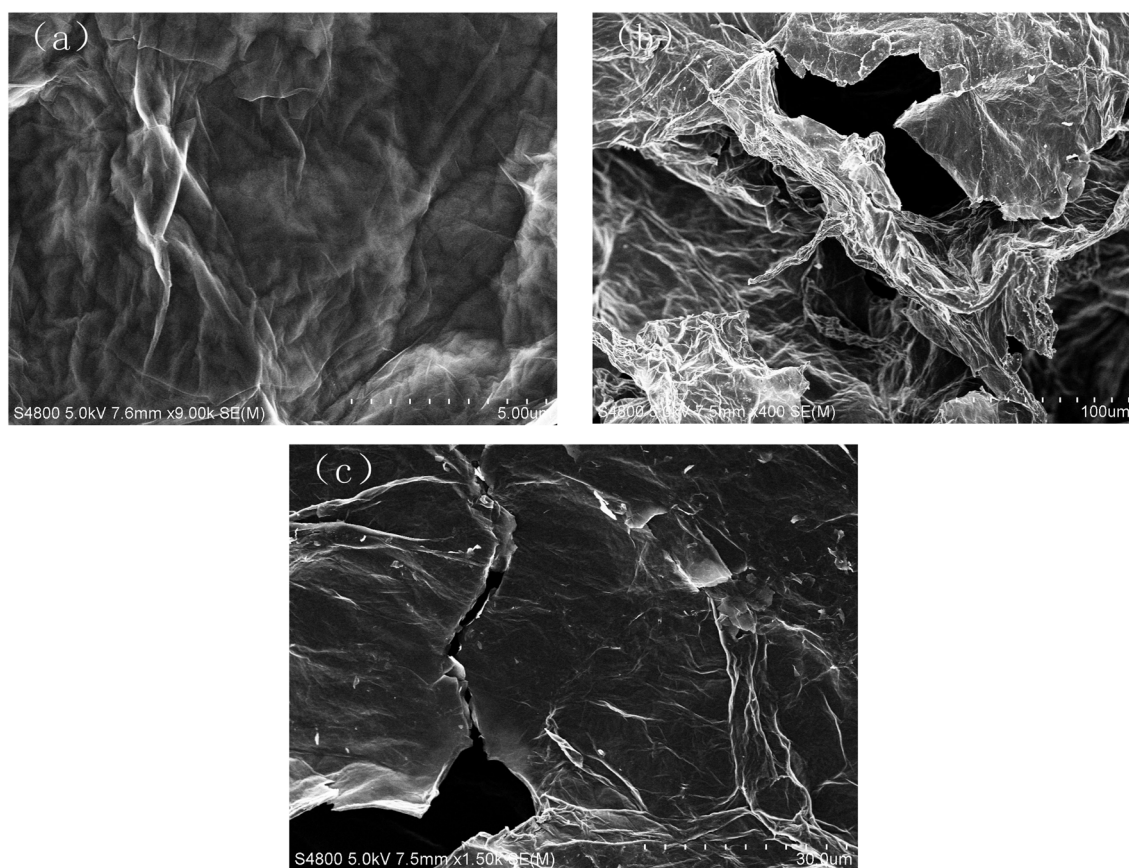
将干燥后不同比例制得的 AgNPs-rGO 复合材料在平板玻璃上压片放在样品台上在微观接触角测量仪上精确测量其接触角大小。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. SEM 分析

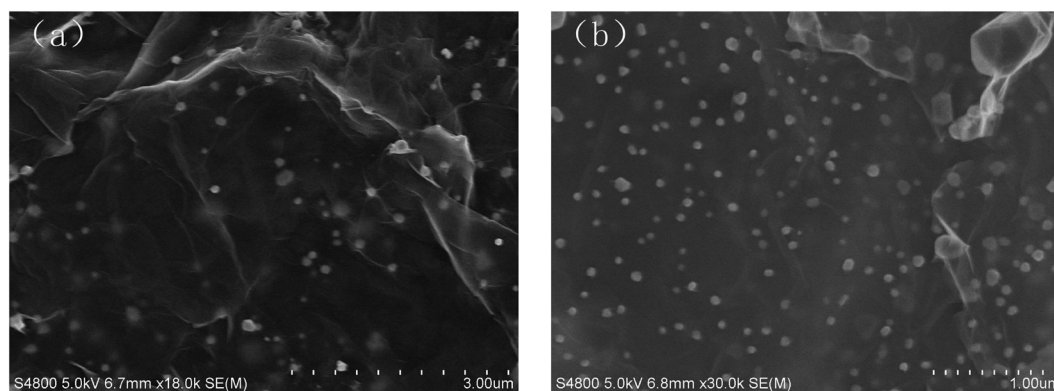
氧化石墨烯(GO)的扫描电镜图如图 2。

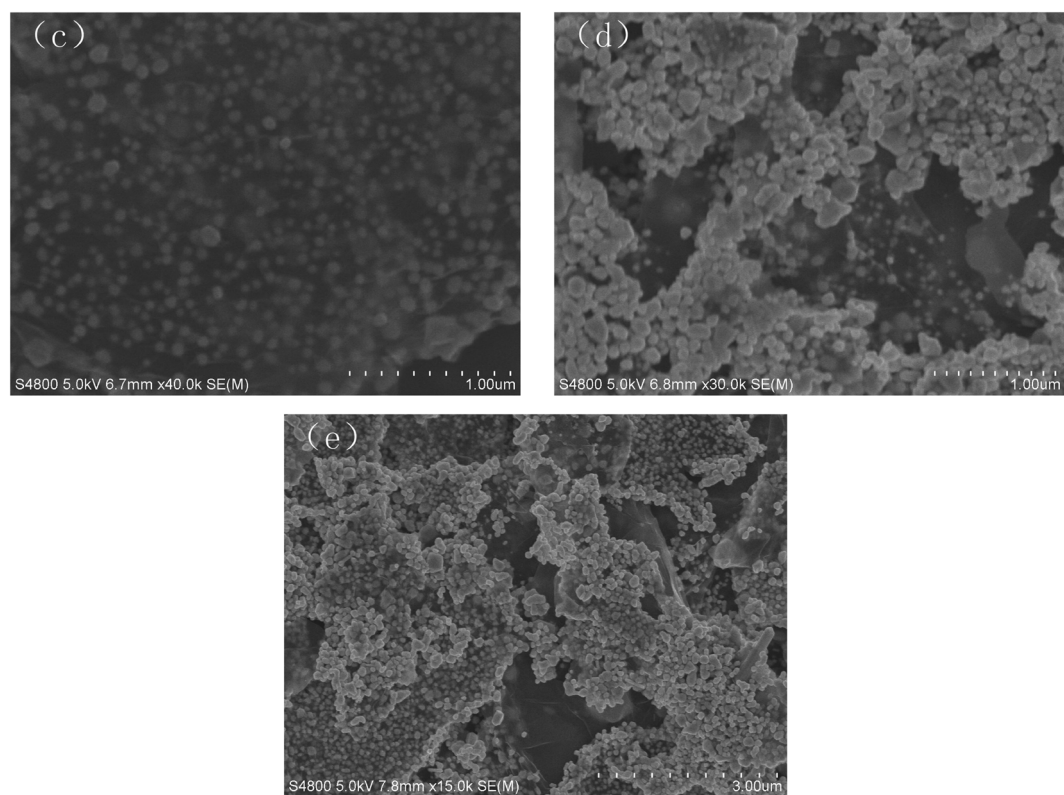
由图 2 可知：氧化石墨烯呈现出典型的褶皱状层状结构，有超大的比表面积，是石墨烯的特征结构，说明了石墨烯是一种良好的修饰材料载体[7]。



**Figure 2.** Scanning electron microscope images of graphene ((a) 9000 $\times$ , (b) 400 $\times$ , (c) 1500 $\times$ )  
**图 2.** (a) 9000 $\times$ 、(b) 400 $\times$ 、(c) 1500 $\times$ 石墨烯扫描电镜图

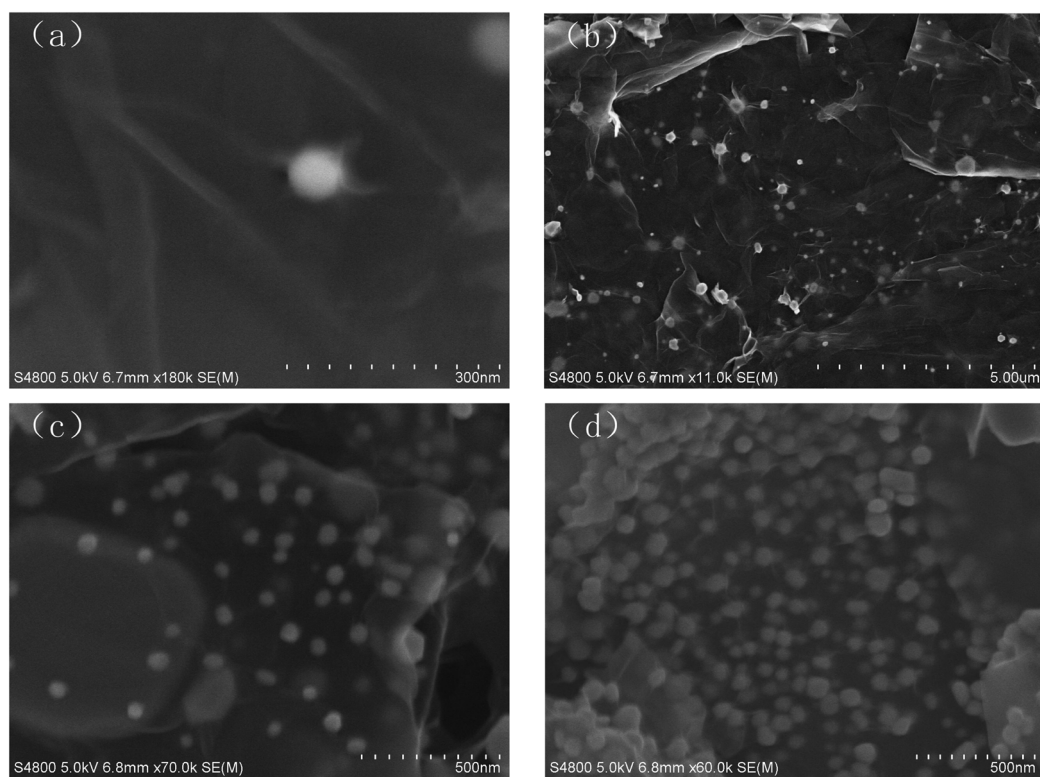
AgNPs-rGO 复合材料的扫描电镜见图 3、图 4。

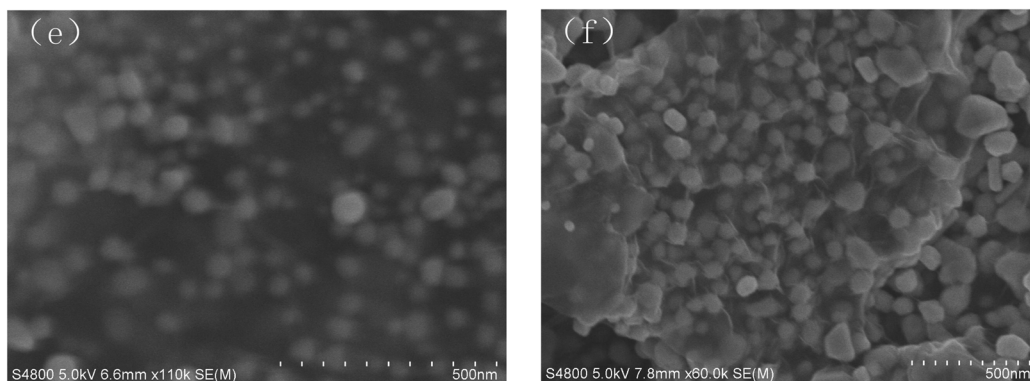




**Figure 3.** Scanning electron microscope images of five different silver nanoparticle-graphene composites ((a) AgNPs-rGO1; (b) AgNPs-rGO2; (c) AgNPs-rGO3; (d) AgNPs-rGO4; (e) AgNPs-rGO5)

**图 3.** (a) AgNPs-rGO1、(b) AgNPs-rGO2、(c) AgNPs-rGO3、(d) AgNPs-rGO4、(e) AgNPs-rGO5 的扫描电镜图





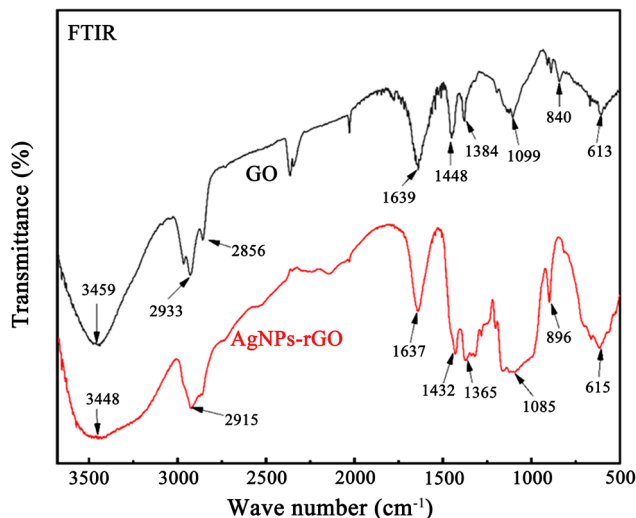
**Figure 4.** Scanning electron microscope images of silver nanoparticle and five different silver nanoparticle-graphene composites ((a) AgNPs; (b) AgNPs-rGO1; (c) AgNPs-rGO2; (d) AgNPs-rGO3; (e) AgNPs-rGO4; (f) AgNPs-rGO5)

**图 4.** (a) AgNPs、(b) AgNPs-rGO1、(c) AgNPs-rGO2、(d) AgNPs-rGO3、(e) AgNPs-rGO4、(f) AgNPs-rGO5 的扫描电镜图

由图 3 和图 4 可知：本文实验方法可以很好的制备纳米银石墨烯复合材料，纳米银颗粒可以很好的附着在石墨烯的表面，呈球状且粒径均一，说明加入的 PVP 可以有效地阻止银颗粒发生团聚[8]；由图 4(a)可知，纳米银的粒径分布在 300~500 nm。实验中在加入不同质量比例的硝酸银后，从图 4(b)~(f)可以看出纳米银在石墨烯表面的分布越来越密集，到最后出现了纳米银堆积在石墨烯的表面上，形成一个多孔隙的表面结构[9]。

### 3.2. FTIR 分析

GO 与系列样品 AgNPs-rGO 复合材料的傅里叶红外吸收光谱见图 5。



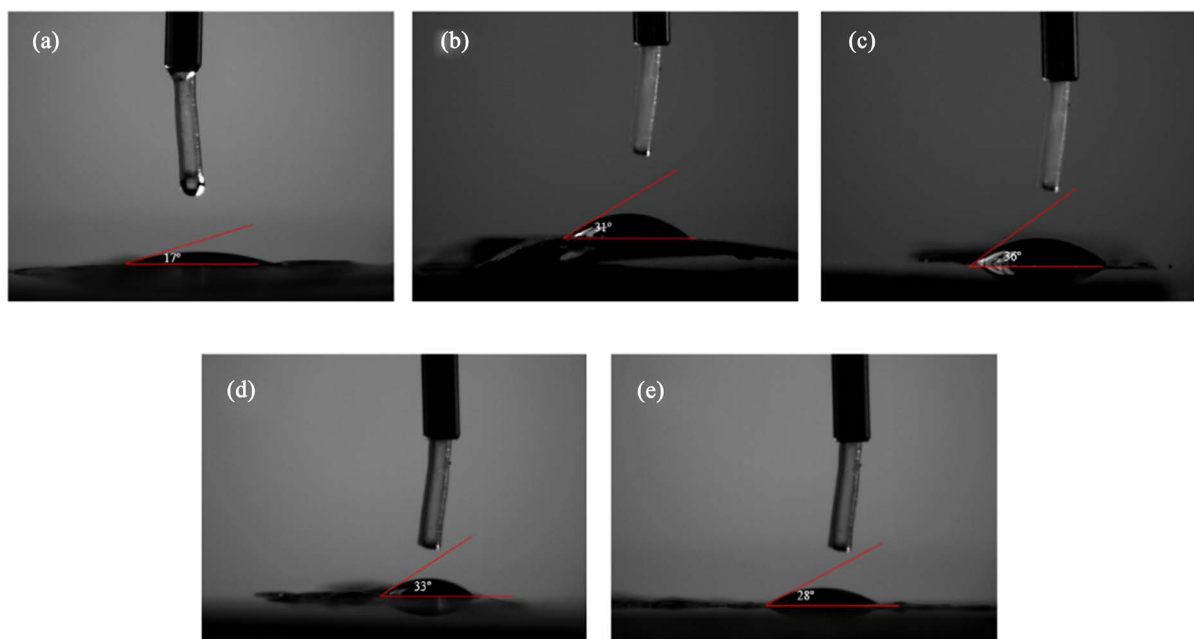
**Figure 5.** FTIR spectra of graphene and silver nanoparticle-graphene composites

**图 5.** 石墨烯和纳米银石墨烯的红外吸收光谱图

由图 5 可见，GO 与 AgNPs-rGO 复合材料的红外谱图相对比较复杂，GO FTIR 图谱中在 3459  $\text{cm}^{-1}$ 、2933  $\text{cm}^{-1}$  和 2856  $\text{cm}^{-1}$  处的 O-H 伸缩振动峰主要源于 GO 对水的吸收，1639  $\text{cm}^{-1}$  处有 C=C 伸缩振动，1384  $\text{cm}^{-1}$  处有  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  的 C-C 伸缩振动。这是因为 GO 中有多种氧化基团，基团上有大部分的环氧基、羟基，少部分的羰基、羧基等位于片层边缘[10]。AgNPs-rGO 复合材料的 FTIR 与 GO 图谱相似，GO 表面的功能基团与 Ag 粒子相互作用导致其中一些特征吸收峰减弱甚至消失[11]。

### 3.3. 亲水性能测试

水接触角( $\theta$ )是材料表面亲水性的重要指标之一。当接触角  $\theta > 90^\circ$  时, 材料表面呈疏水性; 当  $\theta < 90^\circ$  时, 材料表面呈亲水性且角度越小, 亲水性越强[12]。系列样品 AgNPs-rGO 复合材料样品的水接触角大小如图 6。由图 6 可知, 当 AgNO<sub>3</sub> 与 GO 的质量比为 2:1 时, 制得的复合材料 AgNPs-GO<sub>3</sub> 水接触角最大, 亲水性最弱, 疏水性最强。



**Figure 6.** Watercontactangle of silver nanoparticle-graphene composites ((a) AgNPs-rGO1 ( $\theta = 17^\circ$ ), (b) AgNPs-rGO2 ( $\theta = 31^\circ$ ), (c) AgNPs-rGO3 ( $\theta = 36^\circ$ ), (d) AgNPs-rGO4 ( $\theta = 33^\circ$ ), (e) AgNPs-rGO5 ( $\theta = 28^\circ$ ))

**图 6.** (a) AgNPs-rGO1 ( $\theta = 17^\circ$ )、(b) AgNPs-rGO2 ( $\theta = 31^\circ$ )、(c) AgNPs-rGO3( $\theta = 36^\circ$ )、(d) AgNPs-rGO4 ( $\theta = 33^\circ$ )、(e) AgNPs-rGO5 ( $\theta = 28^\circ$ )的水接触角

## 4. 结论与展望

以抗坏血酸为还原剂、PVP 作为保护剂, 制备了一系列 AgNPs-rGO 复合材料并通过 SEM、FTIR 等手段进行了表征, 用微观接触角测量仪测定了不同比例制得的 AgNPs-rGO 复合材料的亲水性能。结果表明, 当 AgNO<sub>3</sub> 与 GO 的质量比为 2:1 时制得的 AgNPs-rGO 复合材料的水接触角最大为  $36^\circ$ , 在该类复合材料中有最优的耐水性能, 有比较明确的开发价值和应用前景, 其制备成本和应用范围需要进一步研究探索。

## 基金项目

安徽省优秀青年人才支持计划重点项目(gxyqZD2018051)、安徽工程大学 2018 年中青年拔尖人才培养计划项目(2018-6)、安徽工程大学创新团队基金资助项目(Xjky04201906)、国家级大学生创新创业训练计划项目(201810363041、201910363040)。

## 参考文献

- [1] Majidi, R. (2017) Density Functional Theory Study on Structural and Mechanical Properties of Graphene, T-Graphene, and R-Graphyne. *Theoretical Chemistry Accounts*, **136**, Article No. 109. <https://doi.org/10.1007/s00214-017-2148-1>

- 
- [2] Wang, Y., Li, S., Yang, H., *et al.* (2020) Progress in the Functional Modification of Graphene/Graphene Oxide: A Review. *RSC Advances*, **10**, 15328-15345. <https://doi.org/10.1039/D0RA01068E>
- [3] Coroş, M., Pogăcean, F., Măgeruşan, L., *et al.* (2019) A Brief Overview on Synthesis and Applications of Graphene and Graphene-Based Nanomaterials. *Frontiers of Materials Science*, **13**, 23-32.
- [4] 刘伟区, 刘春华, 梁利岩, 等. 一种蒙脱土/氧化石墨烯复合纳米片层材料改性环氧树脂防腐涂料及其制备方法与应用[P]. 中国专利, CN110643266A. 2020-01-03.
- [5] 颜蜀雋, 张治财, 金政伟, 袁恒, 张安贵, 齐福刚, 王伏, 赵镍. 纳米钛修饰氧化石墨烯/环氧树脂复合涂层的制备及性能研究[J/OL]. 表面技术, 2021: 1-13.
- [6] 王婷婷, 王金清, 岳铭强, 范增杰, 杨生荣. 负载纳米银/石墨烯复合物的海藻酸钠水凝胶薄膜的制备及应用[J/OL]. 复合材料学报, 2021: 1-9.
- [7] Li, X. (2018) Preparation of Graphene Oxide and Its Application as Substrates for SERS. *Journal of Chemistry*, **2018**, 1-5. <https://doi.org/10.1155/2018/8050524>
- [8] Xu, G.N., Qiao, X.L., Qiu, X.L., *et al.* (2008) Preparation and Characterization of Stable Monodisperse Silver Nanoparticles via Photoreduction. *Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects*, **320**, 222-226. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.01.056>
- [9] Golinelli, D., Machado, S. and Cesarino, I. (2017) Synthesis of Silver Nanoparticle-Graphene Composites for Electroanalysis Applications Using Chemical and Electrochemical Methods. *Electroanalysis*, **29**, 1014-1021. <https://doi.org/10.1002/elan.201600669>
- [10] 蒋佳佳, 卢小菊, 孟鸳, 等. 氧化石墨烯纳米银复合材料的制备及对大肠杆菌抑菌性能的研究[J]. 化工新型材料, 2019, 47(12): 121-126.
- [11] 翟江丽, 张源, 郭强强. 石墨烯-纳米银修饰电极的制备及用于芦丁的测定[J]. 理化检验(化学分册), 2020, 56(9): 945-950.
- [12] Liu, H. and Li, L. (2017) Graphitic Materials: Intrinsic Hydrophilicity and Its Implications. *Extreme Mechanics Letters*, **14**, 44-50. <https://doi.org/10.1016/j.eml.2017.01.010>