

doi:10.3788/gzxb20184703.0316002

石墨烯/纳米铜复合材料的制备及红外性能研究

马德跃¹, 王成名³, 李晓霞^{1,2}, 郭宇翔^{1,2}, 曾宇润¹

(1 脉冲功率激光技术国家重点实验室, 合肥 230037)

(2 安徽省红外与等离子体重点实验室, 合肥 230037)

(3 中国科学技术大学 合肥微尺度物质科学国家实验室理化科学实验中心, 合肥 230037)

摘 要:采用原位还原法制备了还原石墨烯/纳米铜复合材料, 对其进行表征分析. 测量该材料的中远红外波段的复折射率, 计算其吸收系数和大气窗口内的法向光谱发射率并进行实验验证, 进而分析其中远红外波段的吸收和辐射性能. 结果表明, 纳米铜吸附在还原石墨烯表面, 粒径集中在 15~25 nm; 不同尺寸的纳米铜、还原石墨烯及其表面缺陷和官能团等的吸收特性, 使该复合材料在 8~9.2 μm 、6~6.5 μm 、2~3 μm 波段内的吸收较强, 且在远红外波段吸收最强; 其在 3~5 μm 的法向发射率在 0.65~0.68 范围内, 法向发射率在 8~9.5 μm 内有最小值 0.53, 而后稳定在 0.58 左右, 其总法向发射率分别为 0.66 和 0.59, 且与测量值相符. 该复合材料可用于红外吸收、消光材料和隐身涂料等方面.

关键词: 石墨烯; 纳米铜; 原位还原; 复折射率; 发射率

中图分类号: O613.71

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2018)03-0316002-6

Research on Preparation and Infrared Property of Graphene and Nano-copper Composites

MA De-yue¹, WANG Cheng-ming³, LI Xiao-xia^{1,2}, GUO Yu-xiang^{1,2}, ZENG Yu-run¹

(1 State Key Laboratory of Pulsed Power Laser Technology, Hefei 230037, China)

(2 Key Laboratory of Infrared and Low Temperature Plasma of Anhui Province, Hefei 230037, China)

(3 Instruments' Center for Physical Science / Structure Research Laboratory of Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230036, China)

Abstract: The reduced graphene oxide/nano-copper composites were prepared by using in-situ reduction method and characterized. The complex refractive index of the composites in middle and far infrared band were measured, and its absorption coefficient and normal spectral emissivity in the atmospheric window were calculated and verified by experiment, along with the analysis of its absorption and radiance performance in middle and far infrared. The results show that nano-coppers are adsorbed on the surface of reduced graphene oxide, and its size almost concentrate in 15~25 nm. Due to the different sizes of nano-copper, and reduced graphene oxide together with its surface defects and functional groups, the composites have a strong absorption performance in 8~9.2 μm , 6~6.5 μm , 2~3 μm . Its normal spectral emissivity in 3~5 μm is within 0.65~0.68, but it has a minimum value of 0.53 in 8~9.5 μm , and then stabilize at about 0.58. Their total normal emissivity is 0.66 and 0.59 respectively, which are consistent with the experiment. The composites can be used for infrared absorption, extinction materials and stealthy coatings.

Key words: Graphene; Nano-copper particles; In-situ reduction; Complex refractive index; Emissivity

OCIS Codes: 160.4236; 160.3900; 290.6815

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(No.61405248)资助

第一作者: 马德跃(1990-), 男, 博士研究生, 主要研究方向为光电功能材料. Email: madeyuexs@163.com

导 师: 李晓霞(1969-), 女, 教授, 博士, 主要研究方向为光电功能材料. Email: lxxhong@163.com

收稿日期: 2017-09-19; 录用日期: 2017-11-02

<http://www.photon.ac.cn>

0 引言

石墨烯/纳米铜复合材料具有优良的导电性、机械性能、电化学性能和催化性能,在电容材料、电极材料、催化剂、生物传感器和润滑添加剂等方面具有很高的应用价值^[1-2],是当前石墨烯复合材料领域的研究热点.其主要的制备方法有高速球磨法、原位聚合法、电化学沉积法和化学气相沉积法等,在制备过程中可以通过通入保护气、添加保护剂的方法防止纳米铜(Copper Nanoparticles, CuNPs)氧化,可通过添加分散剂防止CuNPs团聚,CuNPs粒径的控制可以通过控制制备工艺实现^[3-6].现阶段石墨烯/纳米铜复合材料的稳定性、循环利用性和高产率制备方法是制约其应用的主要因素,为进一步改进其性能,对石墨烯或CuNPs进行修饰,增强CuNPs在石墨烯表面符合的稳定性,同时拓展其功能^[7-9].目前,对石墨烯/纳米铜复合材料的研究主要集中在制备工艺优化、性能测试分析和具体应用研究等方面,而对其红外波段吸收和发射性能的应用研究较为欠缺^[9-12].石墨烯具有光学宽波段吸收性能,特别是氧化还原法制备的还原石墨烯(Reduced Graphene Oxide, RGO),其表面存在有机官能团和缺陷,使其在红外光谱上表现出特征吸收,而铜粉可用作红外消光和隐身填料,因此石墨烯/纳米铜复合材料具有较好的红外吸收和发射特性,在红外消光和隐身材料方面具有潜在的应用研究价值^[13-14].

本文采用原位还原法制备RGO/CuNPs复合材料,对其进行表征分析,然后测量其中远红外波段的复折射率,计算分析并实验验证其中远红外波段的吸收和发射性能.

1 实验方法

1.1 制备

称取0.1 g氧化石墨烯(Graphene Oxide, GO; 购买自苏州碳丰科技有限公司,层数为3~5层,鳞片尺寸2~3 μm)与0.02 g CuSO₄·5H₂O(纯度99.8%, AR),加入30 mL去离子水配置成悬浊液,再加入0.01 g聚乙烯吡咯烷酮(Polyvinyl Pyrrolidone, PVP, AR)并超声振荡30 min,而后向该悬浊液中加入10 mL水合肼(浓度50%, AR),在80℃条件下反应1 h,反应过程中用磁力搅拌器持续搅拌,所得产物用去离子水和乙醇反复离心清洗,并在50℃条件下真空干燥,最终得到RGO/CuNPs复合材料.

1.2 测试

将制备的RGO/CuNPs复合材料,用24B型粉末压片机压片,压强设定为15 MPa,所制备样品直径19 mm,厚度3 mm,模具材质为经过抛光的不锈钢,以保证所制备样品表面平整光滑.由于样品是随机取向压片,因此可以认为其各向均匀.使用美国Sentech公司SE900-50型红外光谱椭偏仪(波段范围650~4 000 cm⁻¹)测量入射光为圆偏光、反射光为线偏光时起偏器快轴夹角 p 和检偏器夹角 A ,利用数据处理软件计算得到所压制样品反射光的椭偏参数 Δ 和 Ψ ,而后软件通过式(1)计算得到其中远红外波段的复折射率实部 n 和虚部 k ,即

$$\begin{cases} n = n_0 \sin \varphi_0 \tan \varphi_0 \cos 2\Psi / (1 + \sin 2\Psi \cos \Delta) \\ k = \tan 2\Psi \sin \Delta \end{cases} \quad (1)$$

式中, n_0 为入射介质的折射率, φ_0 为入射角.

使用中科院上海技术物理研究所研制的红外双频发射率测量仪测量所压制样品室温条件下在3~5 μm、8~14 μm波段的法向发射率;使用美国Nicolet 8700型红外光谱仪(波段范围400~4 000 cm⁻¹),运用溴化钾压片法测量复合材料的红外透射光谱;扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)分析采用日本电子公司JEM-6700F型扫描电镜(放大倍数50~650 000);X射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)分析采用日本岛津公司XRD-6000型X射线衍射仪(动作范围 2θ : -6°~163°).复折射率和红外发射率测量时,分别对样品进行五次测量,取五次测量结果的平均值.

2 结果与分析

2.1 表征分析

对所制备的RGO/CuNPs复合材料进行一系列表征分析.其SEM、XRD、红外透射光谱如图1.从图1(a)、(b)可知,纳米铜颗粒尺寸大部分在15~25 nm,其吸附在RGO鳞片表面,团聚现象较少,这是由于制

备配方中含有表面活性剂 PVP, 减弱了纳米粒子的团聚效应. 纳米铜大量吸附在 RGO 鳞片的褶皱等缺陷处, 这是由于褶皱等缺陷破坏了石墨烯原有稳定的能级结构, 形成空位电子或者增强其能级振动, 从而增强对纳米铜粒子的吸附能力^[15-16].

从图 1(c)中可知, RGO/CuNPs 复合材料在 2θ 为 43.44° 、 50.52° 和 74.2° 处时有明显的衍射峰, 分别对应纳米铜的 (111)、(200)、(220) 晶面; 在 $2\theta=26^\circ$ 附近有一个宽峰, 但在 10.6° 未见 GO 的特征峰, 说明 GO 被水合肼还原形成了 RGO.

由图 1(d)可知, RGO/CuNPs 复合材料在 3450 、 1650 、 1580 、 1390 、 1230 、 1092 、 628 cm^{-1} 处有明显的吸收峰. $3200\sim3600\text{ cm}^{-1}$ 范围内的吸收带对应于 -OH 的伸缩振动峰, $1750\sim1550\text{ cm}^{-1}$ 范围内的吸收带对应羧基上 C=O 的伸缩振动峰和 C=C 的面内振动峰, 1390 cm^{-1} 处的吸收峰对应 -OH 的弯曲振动, 1230 、 1092 cm^{-1} 附近的吸收峰对应 C-O 的伸缩振动, 628 cm^{-1} 处的吸收峰对应纳米铜的吸收^[17]. 纳米铜特征吸收峰的出现说明铜盐被成功还原形成纳米铜颗粒.

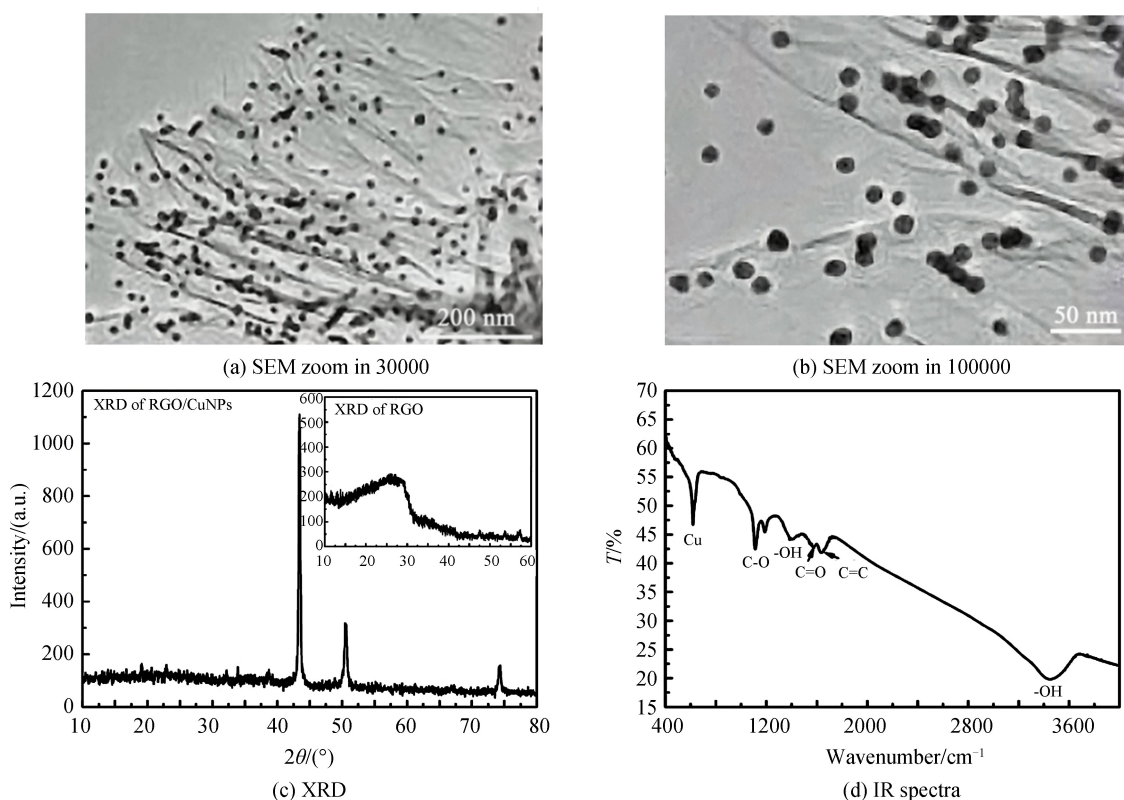


图 1 RGO/CuNPs 复合材料的表征

Fig.1 Characterization of RGO/CuNPs composites

2.2 中远红外波段性能测试结果与分析

在室温条件下, 利用椭偏仪测量 RGO/CuNPs 复合材料在中远红外波段的复折射率, 测试结果如图 2(a). 由图 2(a)可知, RGO/CuNPs 复合材料在中远红外波段复折射率的实部在 3.5 以上, 但其虚部整体较小, 大部分在 0.2 以下, 仅在 $8\sim9.2\ \mu\text{m}$ 范围内形成一个峰, 峰值为 1.51. 复折射率虚部与材料的吸收有关, 其吸收系数 $\alpha(\lambda)$ 可用式(2)表示^[18], 计算结果如图 2(b).

$$\alpha(\lambda) = 4\pi k / \lambda \quad (2)$$

式中, λ 为波长, k 为复折射率虚部.

从图 2(b)中可以看出 RGO/CuNPs 复合材料吸收系数在 $8\sim9.2\ \mu\text{m}$ 范围内有一个强峰, 在 $6\sim6.5\ \mu\text{m}$ 范围内有一个弱峰, 且在 $2.5\sim3\ \mu\text{m}$ 的近红外波段吸收系数也较大. 根据原子团簇吸收理论, 可知原子团簇的尺寸和吸收峰值波长 λ_a 可表示为^[19]

$$\lambda_a = L \cdot \sqrt[3]{N} \cdot 1.674 \cdot 10^3 \quad (3)$$

式中 L 为团簇的尺寸, N 为团簇中 π 电子的个数, N 的计算方法在文献^[19]中已给出.

通过计算可知,对于 15~25 nm 的铜颗粒其峰值吸收在 8~9.2 μm 范围内,因此 RGO/CuNPs 复合材料在该波长范围内的吸收较强;还原石墨烯可以看做厚度为几个纳米的碳原子团簇,该尺寸条件下其吸收峰值在 2~3 μm 范围内,因此 RGO/CuNPs 复合材料在该波段内也有较强的吸收;而在 6~6.5 μm 范围内较弱的吸收峰可能来自于更小尺寸的纳米铜、还原石墨烯的表面缺陷以及表面官能团等。

对于表面光滑且在测量波段不透明的固体,运用菲涅尔公式、斯内尔折射律公式和基尔霍夫定律,可以推导出其法向发射率 ϵ 的计算公式为^[20]

$$\epsilon = \frac{2n_2 \frac{\cos \theta_t}{\cos \theta_{in}}}{\left(n_2 + \frac{\cos \theta_t}{\cos \theta_{in}}\right)^2 + k_2^2} + \frac{2n_2 \frac{\cos \theta_{in}}{\cos \theta_t}}{\left(n_2 + \frac{\cos \theta_{in}}{\cos \theta_t}\right)^2 + k_2^2} \quad (4)$$

式中, θ_{in} 是入射角, θ_t 是折射角, n_1 和 k_1 是入射光所处介质的复折射率实部和虚部, n_2 和 k_2 是折射光所处介质的复折射率实部和虚部。

对于损耗介质,其折射角 θ_t 不能简单地用斯内尔公式计算,文献[21]中给出的具体计算公式为

$$\sin \theta_t = \frac{n_1 \sin \theta_{in}}{\sqrt{\frac{1}{2}[\sqrt{(n_2^2 - k_2^2 - n_1^2 \sin^2 \theta_{in}^2) + 4n_2^2 k_2^2} + (n_2^2 - k_2^2) + n_1^2 \sin^2 \theta_{in}^2]}} \quad (5)$$

根据测量的光谱复折射率,结合式(4)和式(5),计算中远红外大气窗口(3~5 μm , 8~14 μm)内,RGO/CuNPs 复合材料的法向光谱发射率.大气窗口的空气复折射率可以认为是 1,即 $n_1=1, k_1=0$,计算结果如图 2(c).从图 2(c)中可以看出,RGO/CuNPs 复合材料在 3~5 μm 的法向发射率在 0.65~0.68 范围内,且随波长的增大而减小;而在 8~14 μm ,其法向发射率在 8~9.5 μm 范围内有最小值 0.53,而后稳定在 0.58 左右.为验证所算法向光谱发射率的准确性,使用发射率测量仪测量 3~5 μm 和 8~14 μm 两个波段的总法向发射率,结果分别为 0.66 和 0.59.

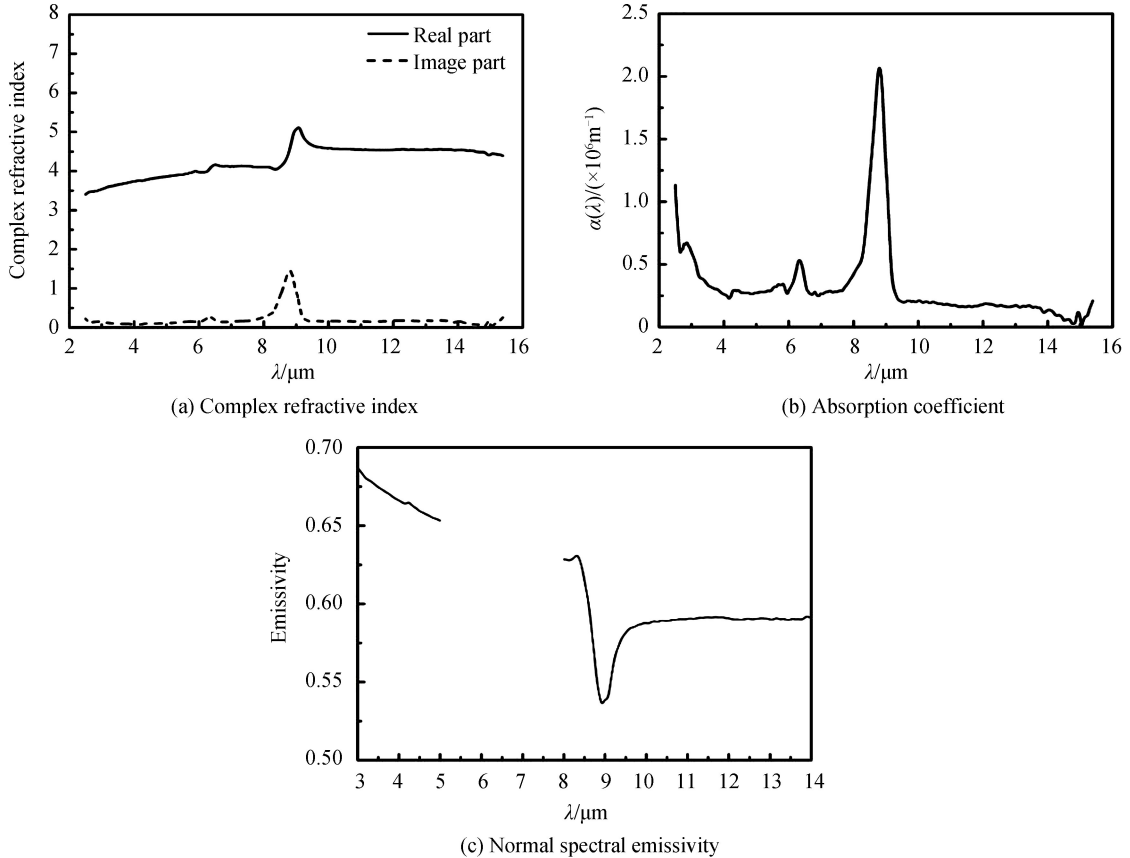


图 2 RGO/CuNPs 复合材料中远红外波段性能测试结果与分析

Fig.2 Test results and analysis of RGO/CuNPs composites performance in middle and far IR

利用普朗克黑体辐射公式和斯蒂芬-波尔兹曼定律, 推导出 $\lambda_1 \sim \lambda_2$ 波段内的总法向发射率 ϵ_1 计算公式为

$$\epsilon_1 = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \epsilon_\lambda \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/(\lambda K_B T)} - 1} d\lambda / \sigma T^4 \quad (6)$$

式中, ϵ_λ 为光谱发射率, λ 为波长, h 为普朗克常数, c 为光速, K_B 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度, $\sigma = 5.7 \times 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$.

结合测量的法向光谱发射率数据和式(6), 计算其在 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 和 $8 \sim 14 \mu\text{m}$ 的总法向发射率, 结果分别为 0.667 5 和 0.588 5. 与测试值相比误差很小, 因此, 所计算的法向光谱发射率可以很好地体现红外大气窗口中 RGO/CuNPs 复合材料的辐射性质.

综上所述, 通过复折射率测量分析可知, 由于不同尺寸的纳米铜粒子、还原石墨烯及其表面缺陷和官能团等的吸收特性, RGO/CuNPs 复合材料在 $8 \sim 9.2 \mu\text{m}$ 、 $6 \sim 6.5 \mu\text{m}$ 、 $2 \sim 3 \mu\text{m}$ 范围内的吸收较强; 由复折射率计算可知, RGO/CuNPs 复合材料在 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 的法向光谱发射率在 0.65~0.68 范围内随波长的增大而减小, 而在 $8 \sim 14 \mu\text{m}$ 范围内其法向光谱发射率在 $8 \sim 9.5 \mu\text{m}$ 范围内有最小值 0.53, 而后稳定在 0.58 左右, 且其在 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 和 $8 \sim 14 \mu\text{m}$ 的总法向发射率分别为 0.66 和 0.59, 与测量值相符.

3 结论

采用原位还原法, 以 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为铜源、水合肼为还原剂、PVP 为分散剂和保护剂, 制备得到了 RGO/CuNPs 复合材料. 所制备的 RGO/CuNPs 复合材料为还原石墨烯负载纳米铜材料, 纳米铜通过还原石墨烯表面缺陷和官能团吸附在其表面, 粒径集中在 $15 \sim 25 \text{ nm}$. 由于不同尺寸的纳米铜粒子、还原石墨烯及其表面缺陷和官能团等的吸收特性, 该材料在 $8 \sim 9.2 \mu\text{m}$ 、 $6 \sim 6.5 \mu\text{m}$ 、 $2 \sim 3 \mu\text{m}$ 范围内的吸收较强; 其在 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 的法向光谱发射率在 0.65~0.68 范围内随波长的增大而减小, 而在 $8 \sim 14 \mu\text{m}$ 范围内其法向光谱发射率在 $8 \sim 9.5 \mu\text{m}$ 范围内有最小值 0.53, 而后稳定在 0.58 左右, 且在 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 和 $8 \sim 14 \mu\text{m}$ 的总法向发射率分别为 0.66 和 0.59, 与测量值相符. 通过表征分析、复折射率和发射率分析所得的数据可为 RGO/CuNPs 复合材料在红外波段性能及应用的深入研究提供参考, 且体现出 RGO/CuNPs 复合材料在红外吸收材料、红外消光材料和隐身涂料等方面应用前景广阔.

参考文献

- [1] KIM S C, PARK Y K, CHUNG M, *et al.* Synthesis process of copper/grapheme nanocomposite by the liquid phase plasma reduction method[J]. *Journal of Nanoscience & Nanotechnology*, 2016, **16**(2): 2080-2083.
- [2] SHABNAM L, FAISAL S N, ROY A K, *et al.* Doped graphene/Cu nanocomposite: A high sensitivity non-enzymatic glucose sensor for food[J]. *Food Chemistry*, 2017, **221**(7): 751-759.
- [3] LI Wei-ping, LI De-long, FU Qiang, *et al.* Conductive enhancement of copper/graphene composites based on high-quality graphene[J]. *RSC Advances*, 2015, **5**(98): 80428-80433.
- [4] WANG Li-dong, CUI Ye, LI Rui-yu, *et al.* Effect of H_2 reduction temperature on the properties of reduced graphene oxide and copper matrix composites[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2014, **27**(5): 924-929.
- [5] PAVITHRA C L P, SARADA B V, RAJULAPATI K V, *et al.* A new electrochemical approach for the synthesis of copper-graphene nanocomposite foils with high hardness[J]. *Scientific Reports*, 2014, **4**(6): 40-49.
- [6] ORTEGAAMAYA R, MATSUMOTO Y, ESPINOZARIVAS A M, *et al.* Development of highly faceted reduced graphene oxide-coated copper oxide and copper nanoparticles on a copper foil surface [J]. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2016, **7**(1): 1010-1017.
- [7] CHEN Tian, QIU Jin-hao, ZHU Kong-jun, *et al.* Copper phthalocyanine oligomer noncovalent functionalized graphene-polyurethane dielectric elastomer composites for flexible micro-actuator[J]. *Soft Matter*, 2015, **13**(4): 210-218.
- [8] WU Pei-wen, ZHU Wen-shuai, DAI Bi-lian, *et al.* Copper nanoparticles advance electron mobility of graphene-like boron nitride for enhanced aerobic oxidative desulfurization[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **301**(8): 123-131.
- [9] ZHAO Qing-shan, BAI Chan, ZHANG Wen-feng, *et al.* Catalytic epoxidation of olefins with graphene oxide supported copper (salen) complex[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, **53**(11): 4232 - 4238.
- [10] KHOLMANOV I N, DOMINGUES S H, CHOU H, *et al.* Reduced graphene oxide/copper nanowire hybrid films as high-performance transparent electrodes[J]. *Acs Nano*, 2013, **7**(2): 1811-1816.
- [11] GUO Dong-jie, WEI Zi-ying, SHI Bo, *et al.* Copper nanoparticles spaced 3D graphene films for binder-free lithium-storing electrodes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4**(21): 8466-8477.
- [12] ZHAO Si-yuan, LIU Xiao-jun, XU Zheng, *et al.* Graphene encapsulated copper microwires as highly MRI compatible neural electrodes[J]. *Nano Letters*, 2016, **16**(1): 7731-7738.

- [13] SHEN Jian-feng, HU Yi-zhe, SHI Min, *et al.* Fast and facile preparation of graphene oxide and reduced graphene oxide nanoplatelets[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, **21**(15): 3514-3520.
- [14] 何岷洪. 红外隐身材料的制备及红外发射率性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2013.
- [15] DAI Xian-qi, TANG Ya-nan, ZHAO Jian-hua. The effects of defects on Pt absorption on graphene[J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2010, **27**(5): 937-941.
戴宪起, 唐亚楠, 赵建华. 缺陷对 Pt 在石墨烯上吸附影响的研究[J]. 原子与分子物理学报, 2010, **27**(5):937-941.
- [16] XU Ning, ZHANG Chao, KONG Fan-jie, *et al.* Transport properties of corrugated graphene nanoribbons[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2011, **27**(9): 2107- 2110.
徐宁, 张超, 孔凡杰, 等. 褶皱石墨带的电子输运性质[J]. 物理化学学报, 2011, **27**(9):2107-2110.
- [17] ZHANG Yang, YU Li-li, YANG Ya-yun, *et al.* A non-enzymatic glucose sensor based on electrodepositing Cu/grapheme nanocomposite film modified electrode[J]. *Journal of Shanghai Normal University (Natural Sciences)*, 2013, **4**(1): 37-43.
- [18] FAN Jie-ping, LIU Hui-min, TIAN Qiang. The imaginary part of dielectric function and the absorption coefficient[J]. *College Physics*, 2009, **28**(3): 24-25.
樊洁平, 刘惠民, 田强. 光吸收介质的吸收系数与介电函数虚部的关系[J]. 大学物理, 2009, **28**(3):24-25.
- [19] GOU Qing-quan. Electronic energy levels and absorption spectra of metal clusters and carbon clusters[J]. *Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics*, 1994, **11**(4): 337-347.
苟清泉. 金属原子团簇与碳原子团簇的电子能谱与吸收光谱[J]. 原子与分子物理学报, 1994, **11**(4):337-347.
- [20] KE Wei-na, ZHU Ding-qiang, CAI Guo-biao. Simulation and analysis of spectral emissivity of metals[J]. *Acta Aeronauticaet Astronautica Sinica*, 2010, **31**(11): 2139-2145.
柯维娜, 朱定强, 蔡国飙. 金属光谱发射率的仿真与分析[J]. 航空学报, 2010, **31**(11):2139-2145.
- [21] BORN M, WOLF E. Principles of optics[M]. 6rd ed.Oxford:Pergamon Press, 1984.