氧化石墨烯化学接枝提高纳米银的负载效果

楼玉民[1,2]，赵宁宁[1,2]，黄一君[1,2]，史浩龙[3]，岳建岭[3]，唐秀之[3]

（1.浙江浙能技术研究院有限公司，杭州 310003；2.浙江省火力发电高效节能与污染物控制技术研究重点实验室，杭州 311121；3.中南大学 航空航天学院，长沙 410083）

摘　要：目的 分别使用酰氯法和氨基开环法接枝修饰氧化石墨烯（GO），利用接枝分子的“锚定效应”提高纳米银颗粒在 GO 表面的分散效果。**方法** 先对 GO-Cl-DA（GO 经酰氯化后接枝对苯二胺）和 GO-DA（采用“一锅法”对 GO 和对苯二胺直接混合接枝）进行比较，之后又比较了先接枝后沉积纳米粒子（两步法）和接枝/沉积同时进行（一步法）得到的杂化材料。采用红外光谱、X 射线衍射谱、X 射线光电子能谱和热失重曲线等，分析了材料的组成、热稳定性、接枝方式、银纳米颗粒的负载效果等。**结果** 在氨基与环氧基开环反应或酰胺键的作用下，对苯二胺分子能有效地接枝在 GO 表面，其中，“一锅法”（即氨基开环法）的接枝效率较高，操作简便。在沉积银的过程中，两步法对基底还原程度更彻底，纳米银的负载量从一步法的 1.01%（原子数分数）提高到了 7.22%，且分散性更好，并由此提出了接枝小分子对纳米颗粒的锚定效应。**结论** 含有氨基的分子对氧化石墨烯进行修饰时，采用氨基开环法既简单，又高效，接枝分子通过锚定效应改善原位沉积的无机纳米粒子，可获得负载效果优异的杂化材料。

关键词：氧化石墨烯；表面修饰；锚定效应；接枝方式；纳米银

中图分类号：TB35　**文献标识码：**A　**文章编号：**1001-3660(2021)09-0176-08

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.09.018

Chemically Grafted Graphene Oxide for Improving the Loading of Silver Nanoparticles

LOU Yu-min[1,2], *ZHAO Ning-ning*[1,2], *HUANG Yi-jun*[1,2], *SHI Hao-long*[3], *YUE Jian-ling*[3], *TANG Xiu-zhi*[3]

(1.Zhejiang Energy Group R&D Institute Co., Ltd, Hangzhou 310003, China; 2.Zhejiang Key Laboratory of Research on High Efficiency Energy Saving and Pollutant Control Technology of Thermal Power Generation, Hangzhou 311121, China; 3.School of Aeronautics and Astronautics, Central South University, Changsha 410083, China)

ABSTRACT: The two methods including the acid-chloride method and the amino ring-opening method for surface graft of graphene oxide are compared, and then the anchoring effect of the graft group is used to improve the dispersion effect of nano silver particles on the surface of graphene oxide. By comparing the product prepared by covalently grafting phenylene diamine with chlorinated graphene oxide (GO-Cl-DA) through the amide bond and the other product fabricated by blending graphene

收稿日期：2020-11-14；**修订日期：**2021-04-23

Received：2020-11-14；**Revised：**2021-04-23

基金项目：浙能集团科技项目（JSYJY-JS-2019-059）

Fund：R&D Project of Zhejiang Energy Group (JSYJY-JS-2019-059)

作者简介：楼玉民（1971—），男，高级工程师，主要研究方向为表面工程。

Biography：LOU Yu-min (1971—), Male, Senior engineering, Research focus: surface engineering.

通讯作者：唐秀之（1983—），男，博士，副教授，主要研究方向为纳米材料表面修饰。

Corresponding author：TANG Xiu-zhi (1983—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: surface modification of nanomaterials.

引文格式：楼玉民，赵宁宁，黄一君，等. 氧化石墨烯化学接枝提高纳米银的负载效果[J]. 表面技术, 2021, 50(9): 176-183.

LOU Yu-min, ZHAO Ning-ning, HUANG Yi-jun, et al. Chemically grafted graphene oxide for improving the loading of silver nanoparticles[J]. Surface technology, 2021, 50(9): 176-183.

oxide and phenylene diamine together to obtained GO-DA in a one-step way. Furthermore, one strategy that depositing step was conducted after grafting (two-step method) was compared with another strategy that grafting and deposition were operated simultaneously (one-pot method). The composition, thermal stability, grafting bonds and the dispersion of silver nanoparticles were investigated by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy and thermal weight loss analysis. The obtained results indicated that p-phenylenediamine molecules can be effectively grafted on the surface of graphene oxide through the ring-opening reaction or amide bonds. But it is found that the one-step method has higher grafting efficiency and simple operation. For the graphene/silver hybrids, it was found that the two-step method had a higher degree of reduction, the loading of nano silver was increased from 1.01 at.% to 7.22 at.% and the dispersion was better. Therefore, the anchoring effect of grafted small molecules on nanoparticles is proposed. It is concluded that the amino ring-opening method is a more simple and efficient method when modifying graphene oxide with amino molecules. And, the grafted molecules can improve the in-situ deposited inorganic nanoparticles by anchoring effect and thus the obtain hybrid materials possess better loading effect. This study involves the comparison of typical methods of organic molecular modification and inorganic nanoparticles deposition on the surface of graphene oxide, which has important reference significance for the surface modification of nanomaterials.

KEY WORDS: graphene oxide; surface modification; anchor effect; grafting way; silver nanoparticles

氧化石墨烯（GO）可以视为石墨烯的一种氧化衍生物，其二维结构上分布了大量的含氧官能团[1-2]。其中，环氧基和羧基是两类主要的活性基团，通过开环反应或酰胺化反应，可在 GO 表面实现共价接枝[3-6]。由于 GO 上存在离域大 π 键，羧基的反应活性大大下降，加上羧基和羟基的成酯反应存在可逆性，以及酯键的不稳定性，通常需要采用酰氯活化 GO，然后与氨基作用形成酰胺键，即酰氯路线。此外，GO 表面的羟基和羧基能够与硅烷偶联剂发生反应，将硅烷偶联剂接枝在 GO 表面，有效提高 GO 和聚合物之间的相容性[7]。异氰酸酯也是石墨烯的主要修饰剂，异氰酸酯化合物通过形成氨基甲酸酯和酰胺官能团与 GO 相连[8]。还可通过亲核取代[9]、重氮盐偶联[10]、电化学改性[11]等方法对 GO 进行表面修饰，但这些修饰方法操作复杂，成本较高。总的来说，GO 与胺类化合物进行接枝的实验操作简单，可在水相中进行反应，同时胺类化合物成本较低，是一种较为理想的表面修饰剂。事实上，氨基与环氧基、羧基存在直接反应的可能，且含有氨基的化合物通常可以作为 GO 的还原剂，因此采用胺类物质与 GO 通过“一锅法”实现表面修饰也是主要修饰方法之一[2,12-13]。

近年来，采用无机纳米粒子修饰的石墨烯在催化、导电、储能、吸波等领域展现了优异的应用潜力[14-20]。通过无机纳米粒子修饰石墨烯表面，能够提高材料的比表面积，同时，插层的方式可有效避免石墨烯分散体的聚集。通过还原剂将金属离子还原并沉积在石墨烯表面，是一种常见的无机纳米粒子修饰石墨烯的方法[21]，然而还原剂的加入明显提高了成本及操作难度。因此在过去十几年中，科研工作者对通过一步法在 GO 表面原位还原纳米颗粒一直有着浓厚的兴趣[22-23]。尽管原位法操作简单且高效，但是得到的颗粒容易团聚，很难实现均匀分散。而表面活性剂等的加入尽管能改善颗粒的团聚，但在纳米颗粒表面形成的包覆层对活性电子的功能有明显的负面影响[6,24]。因此，可将石墨烯的接枝修饰和无机纳米粒子的沉积结合起来，通过石墨烯表面接枝官能团的锚定效应来实现无机纳米粒子的均匀分散。此外，通过一步法同时完成石墨烯的表面修饰和无机纳米粒子的还原沉积，是一种操作简单、成本较低的工艺。目前，国内外对此工艺的研究还处于初期阶段，有效利用 GO 上修饰基团的锚定效应来实现纳米粒子的均匀分散，将成为一种极具前景的手段。

1　实验

1.1　样品制备

1.1.1　酰氯化路线制备对苯二胺修饰的 GO

称取 50 mg 自制的 GO，与 20 mL 二氯亚砜（$SOCl_2$）混合，超声分散后，在 85 ℃回流反应 24 h，经过滤、无水四氢呋喃洗涤、烘干后，得到表面接枝的中间产物——酰氯化 GO（GO-Cl）。将 GO-Cl 加入到对苯二胺（DA）的 N,N-二甲基甲酰胺（DMF）溶液（15 mL，5 mg/mL）中，在 85 ℃下反应 24 h，经过滤、乙醇洗涤后，真空干燥，得到对苯二胺的接枝产物 GO-Cl-DA。

1.1.2　氨基开环法同时还原并修饰 GO

称取 50 mg GO，加入到 100 mL 水中，超声混合。将含对苯二胺（75 mg）的乙醇溶液（15 mL，5 mg/mL）加入到 GO 水溶液中，在 85 ℃油浴条件下，回流反应 24 h，经过滤、乙醇洗涤、干燥，得到 GO-DA。

1.1.3　两种策略调控纳米银在石墨烯上的分散

一步法：以 50 mg GO 为起始原料，加入 100 mL

去离子水中，进行超声分散，再加入 50 mL 硝酸银溶液（188 mmol/L），超声处理 15 min，然后加入对苯二胺的乙醇溶液。在 85 ℃下冷凝回流反应后，经过滤和洗涤，置于 80 ℃鼓风干燥箱内干燥，得到产物 GDA-1。

两步法：取 30 mg GO-DA 粉末倒入 100 mL DMF 中，超声处理 1 h 后，加入 50 mL 硝酸银溶液（188 mmol/L）。考虑到基底已经完成还原，所以在相对较低的温度（60~65 ℃）下反应 1 h。经过滤，去离子水和乙醇分别洗涤后，置于 80 ℃的鼓风干燥箱内干燥，得到 GDA-2。

1.2　结构及性能表征

利用傅里叶转换红外光谱仪（FT-IR，美国赛默飞世尔科技公司，Nicolet IS 10）、X 射线衍射谱（XRD，荷兰帕纳科公司，X'Pert Pro MPD）、X 射线光电子能谱仪（XPS，美国赛默飞世尔，Thermo Kalpha）、热失重分析仪（TGA，德国耐驰公司，TG209F1）、透射电子显微镜（TEM，美国 FEI 公司，FEI Tecnai F20）等设备，表征分析 GO、GO-DA、GO-Cl-DA、GDA-1 和 GDA-2 的组成、化学结构及其分散状态，并对纳米颗粒在石墨烯基体上的分布特征和影响其负载效果的机理进行分析。

2　结果及分析

2.1　对苯二胺在 GO 表面的接枝

从图 1a 的红外图谱中发现，GO 在 3430 cm^{-1} 和 1630 cm^{-1} 处各有一个强峰，分别对应羟基的伸缩振动和弯曲振动；在中频区 1720 cm^{-1} 处的红外峰属于羧基、羰基 C═O 的伸缩振动；在 1390 cm^{-1} 处，对应羧基 C—O 的伸缩振动；在 1060 cm^{-1} 处的特征峰则对应环氧基的伸缩振动[25]。GO-DA 和 GO-Cl-DA 的红外光谱显示，在对苯二胺作用后，GO 表面含氧官能团在 1060 cm^{-1}(C—O—C)、1390 cm^{-1}(C—OH)、1720 cm^{-1}(O—C═O)处的峰消失或者明显变弱，证明 GO 表面发生了还原反应，但二者的接枝方式存在明显的不同。在 1580 cm^{-1} 和 1699 cm^{-1} 处，GO-Cl-DA 存在两个峰，分别为酰胺 N—H 的变形振动峰和 C═O 的伸缩振动峰，证明 GO-Cl-DA 发生了以酰胺化为主的表面接枝反应[25]；而在 GO-DA 的红外曲线中，对应的酰胺键特征峰很弱，在 1178 cm^{-1} 处为 C—N 的伸缩振动峰，考虑到 C—O—C 几乎消失，可以推测出 GO-DA 中主要发生的是开环反应。进一步分析得出，在 831 cm^{-1} 处，GO-DA 的红外谱图中出现了非对称 1,4-二取代苯的特征峰（对苯二胺没有吸收），在 1515 cm^{-1} 处，出现了对苯二胺上苯环的红外特征峰，说明对苯二胺的两个氨基只有一个参与了接枝反应[25-26]。

为了探究 GO 修饰产物的层间堆垛情况，对材料作了 XRD 表征，结果如图 1b 所示。GO 在 12.6°处有一个尖锐的结晶峰，该峰相对于石墨烯通常在 26.6°的结晶峰发生了明显偏移，证明氧化石墨烯致密的层间基团被大量含氧基团撑开[27-28]。而 GO-DA 和 GO-Cl-DA 则表现出典型的还原石墨烯特征，在 20°~30°处出现宽峰，这是典型的层间基团被去除，导致层间距减小、晶体结构被破坏的结果[13,29]。相较于 GO-Cl-DA，GO-DA 由于没有接枝反应，因此还原程度更高，乱序堆积程度更大，所呈现的特征衍射峰更尖锐。图 1c 的 TGA 曲线显示出 GO 较差的热稳定性。在 200 ℃左右，GO 的含氧官能团被去除，使质量明显下降，下降过程持续到 300 ℃左右，最后残余质量分数为 58%。而在升温过程中，对苯二胺的接枝产物 GO-DA 和 GO-Cl-DA 质量下降速度明显趋缓，没有出现明显的失重台阶，表明 GO-DA 和 GO-Cl-DA 上的含氧官能团大部分已经被还原。

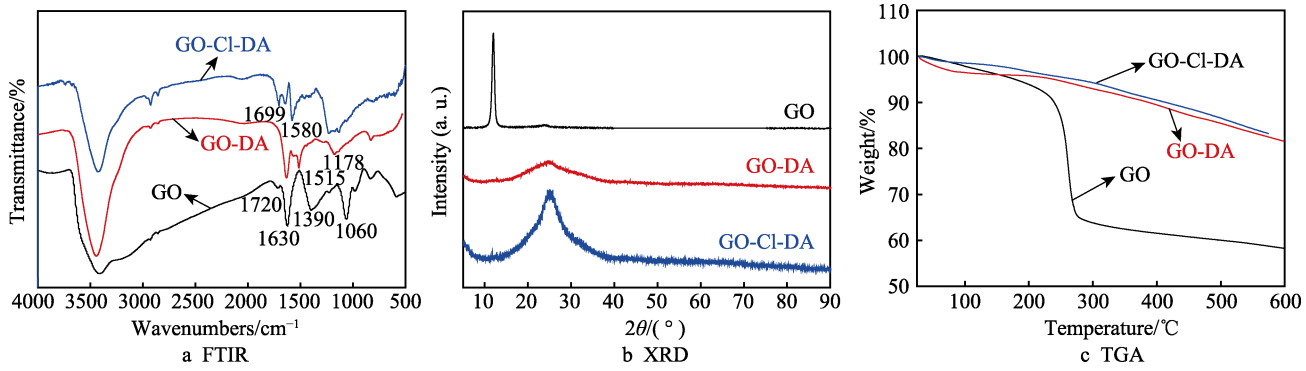


图 1　GO、GO-DA 和 GO-Cl-DA 的性能表征

Fig.1 Performance characterization of GO, GO-DA and GO-Cl-DA

2.2　GO-DA 和 GO-Cl-DA 表面化学分析

从图 2a 可见，经过氧化，GO 中 C、O 原子比为 3.42，表现为较充分的氧化效果。进一步对 C 1s 进行拟合分峰，得到结合能位于 284.8 eV(C—C)、285.6 eV(C—OH)、287.1 eV(C═O)、286.3 eV(C—O—C)、

288.4 eV(O═C—OH)处的五个典型拟合峰（图 2b）。对比分析产物 GO-DA（图 2c—2f）和 GO-Cl-DA（图 2g—2i）的 XPS 图谱后发现：相对于 GO，GO-DA 和 GO-Cl-DA 的碳氧比明显提高，分别达到了 7.21 和 7.49，说明在处理过程中发生了明显的还原反应；GO-DA 中 N 元素的原子数分数为 10.72%，

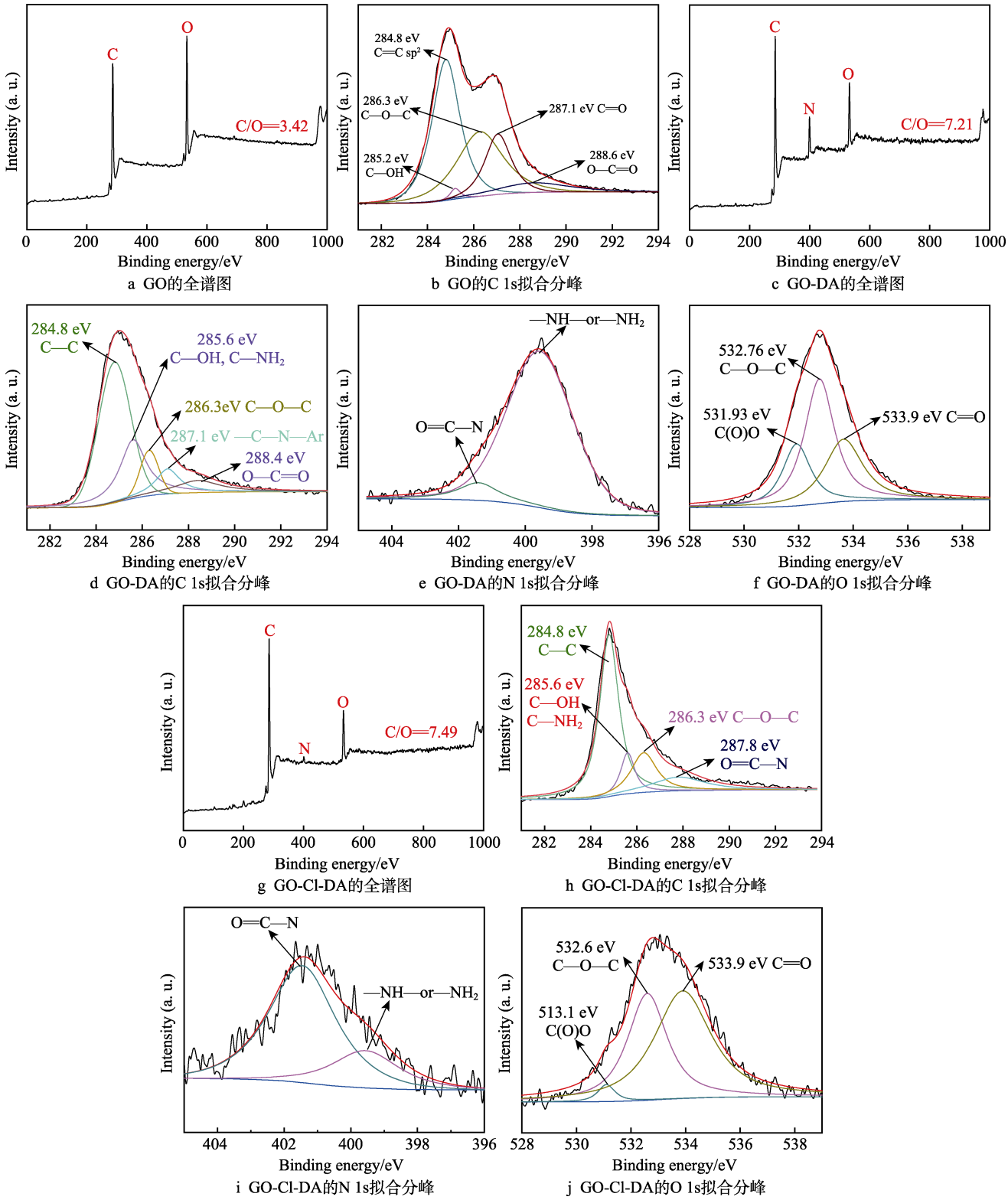


图 2　GO、GO-DA、GO-Cl-DA 的 XPS 能谱

Fig.2 XPS spectra of GO, GO-DA, GO-Cl-DA: a) full XPS scan survey of GO; b) C 1s fitting peak of GO; c) full XPS scan survey of GO-DA; d) C 1s fitting peak of GO-DA; e) N 1s fitting peak of GO-DA; f) O 1s fitting peak of GO-DA; g) full XPS scan survey of GO-Cl-DA; h) C 1s fitting peak of GO-Cl-DA; i) N 1s fitting peak of GO-Cl-DA; j) O 1s fitting peak of GO-Cl-DA

明显高过 GO-Cl-DA 中的 2.53%；GO-Cl-DA 中出现了 N—C═O 酰胺键的拟合峰（图 2h），而 GO-DA 中除了 C—N 的拟合峰之外，并没有明显的酰胺键，分析结果和红外分析结果一致，证明了共价键的结合方式不同。N 1s 的拟合结果也证实了键合方式不同的结论。GO-DA 的拟合峰中，占主导的是—NH—或—NH_2（图 2e），O 1s 中有较多的 C—OH（图 2f），这些变化是典型的氨基开环的结果；GO-Cl-DA 中，N 1s 是酰胺键的主要形式（图 2i），且对应的 O 1s 拟合峰中，C═O 拟合峰所占的比例也相对较高（图 2j）。

基于环氧基团主要分布在 GO 面内，而羧基主要分布在 GO 边缘的特性[30]，我们推测出 DA 处理 GO 的反应过程，如图 3 所示。由于 GO 内大 π 键的作用，使分布在边缘的羧基活性大大降低。在采用 DA“一锅法”处理时，发生的主要反应是氨基对 GO 面内环氧基团的开环；而当采用酰氯化路线处理时，由于 GO 与 $SOCl_2$ 形成了活性较高的酰氯键，DA 主要与酰氯形成酰胺。从过程和最后的效果来看，酰氯过程涉及到大量复杂的无水操作和无水试剂的使用，而氨基开环法处理方式操作简单，接枝效率更高。

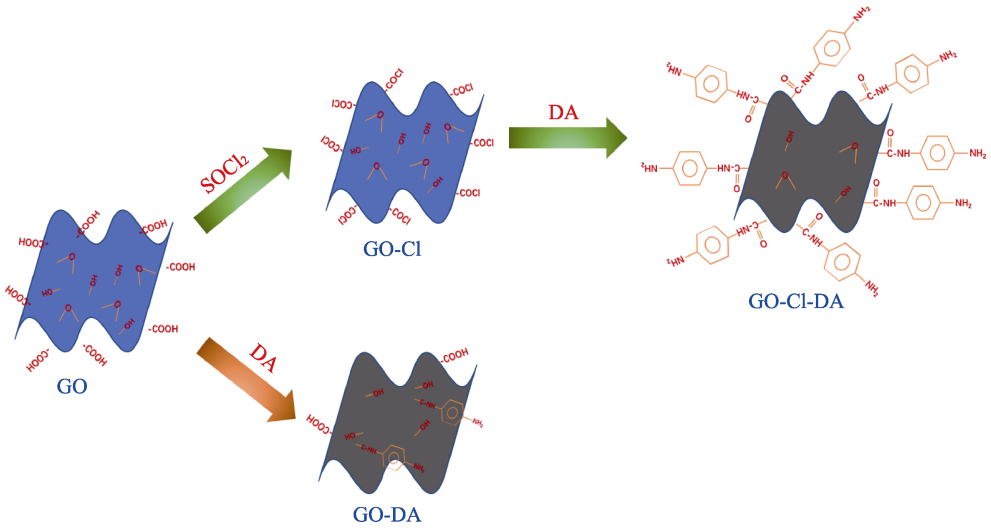
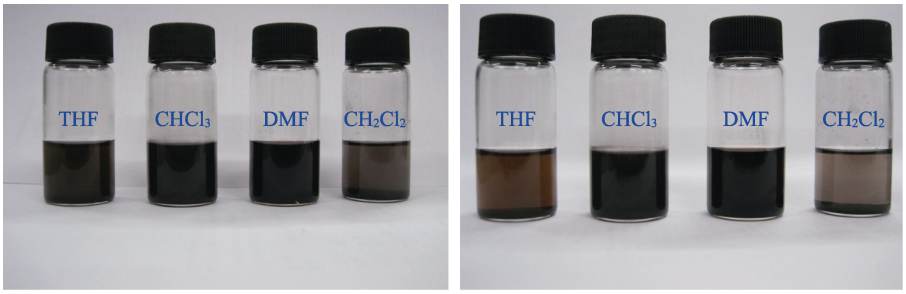


图 3　对苯二胺共价接枝的制备路线

Fig.3 Grafting routine of *p*-phenylenediamine

2.3　纳米银在石墨烯基底上的原位沉积效果

本研究设计了具有锚定效应的 DA 分子和银离子一步加入的方案（一步法，产物 GDA-1），以及把 DA 先接枝后沉积纳米银的方案（两步法，产物 GDA-2）。在负载银之前，对 GO-DA 在有机溶剂中的分散性进行了评价。将 GO-DA 分别加入不同溶剂（0.5 mg/mL）并超声分散后，静置，观察其沉降情况。经过 24 h 和 72 h 后，其分散情况如图 4 所示。经过 24 h 后，GO-DA 在除二氯甲烷外的其他三种溶剂中分散情况良好（图 4a），而 72 h 之后，其在四氢呋喃（THF）中出现明显的沉淀现象（图 4b）。这说明 DMF 和氯仿是 GO-DA 的优良溶剂。最后，我们选择了具有较低毒性的 DMF 作为 GO-DA 的溶剂。



a 24 h　　b 72 h

图 4　GO-DA 在有机溶剂中分散稳定性评价

Fig.4 Dispersion evaluation of GO-DA in various organic solvents

从图 5a 可以看出，GDA-1 和 GDA-2 与 GO 的特征峰基本重合，说明这两种方法基本没有改变 DA 与 GO 的成键方式。在 1518 cm^{-1} 处，均存在—NH_2 的特征峰，表明对苯二胺有一个—NH_2 基被保留，这为锚定效应提供了分子基础。GDA-1 和 GDA-2 都是在氧化石墨烯表面沉积纳米银颗粒，纳米银颗粒结构相

同，结晶度良好。2800 cm^{-1} 处对应的峰是烷烃甲基和亚甲基的特征峰，从图 1a 中可以看出，GO-DA 和 GO-Cl-DA 在 2800 cm^{-1} 处都存在红外吸收峰，而图 5a 中 GDA-1 的红外吸收峰虽然可以观察到，但相对不明显。GDA-1 和 GDA-2 二者特征峰的强弱不同，这和银沉积带来的遮蔽效应有关。纳米颗粒在 GO 表面沉积，会因为遮挡作用而影响还原效果，即含氧官能团的去除[24,31-32]。这一点在随后的 XPS 结果（图 6a）中得到验证。比较 GO-DA 与沉积产物的 TGA 结果（图 5b），发现在 200~300 ℃内，GAD-1 出现了与 GO（图 1c）类似的质量损失台阶，因此可以认为 GAD-2 被还原得更彻底。同时，由于银的引入，材料在高温下的残余质量分数大大提高且接近。尽管同时有负载和还原，但 TGA 结果并不能很好地对负载量和还原程度进行定量评价。图 5c—5d 给出了分别经一步法和二步法制得杂化材料的 XRD 能谱。可以看出，两种方法制得的产物在衍射角 2θ=38°、44.2°、64.4°、77.3°、81.3°处，均有明显的衍射峰，分别对应银的(111)、(200)、(220)、(311)、(222)晶面，表明沉积在样品表面的 Ag 为面心立方结构，且结晶度良好[33-34]。

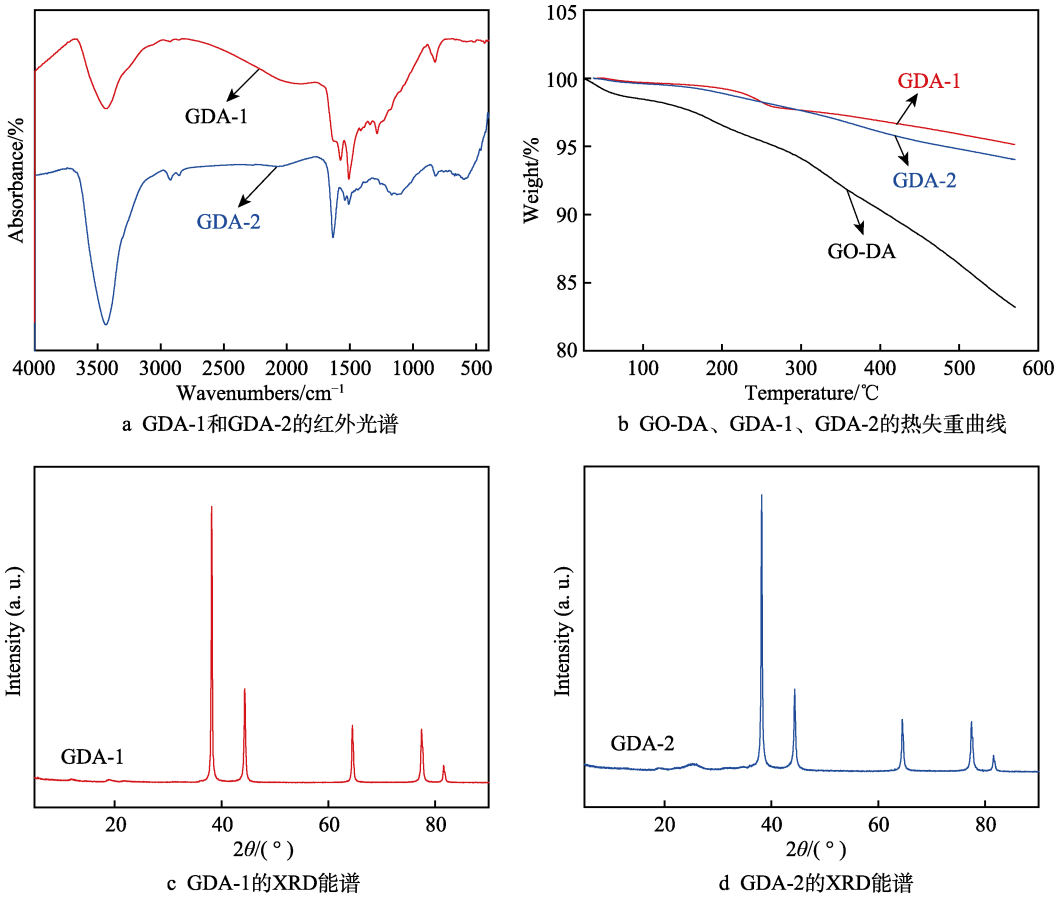
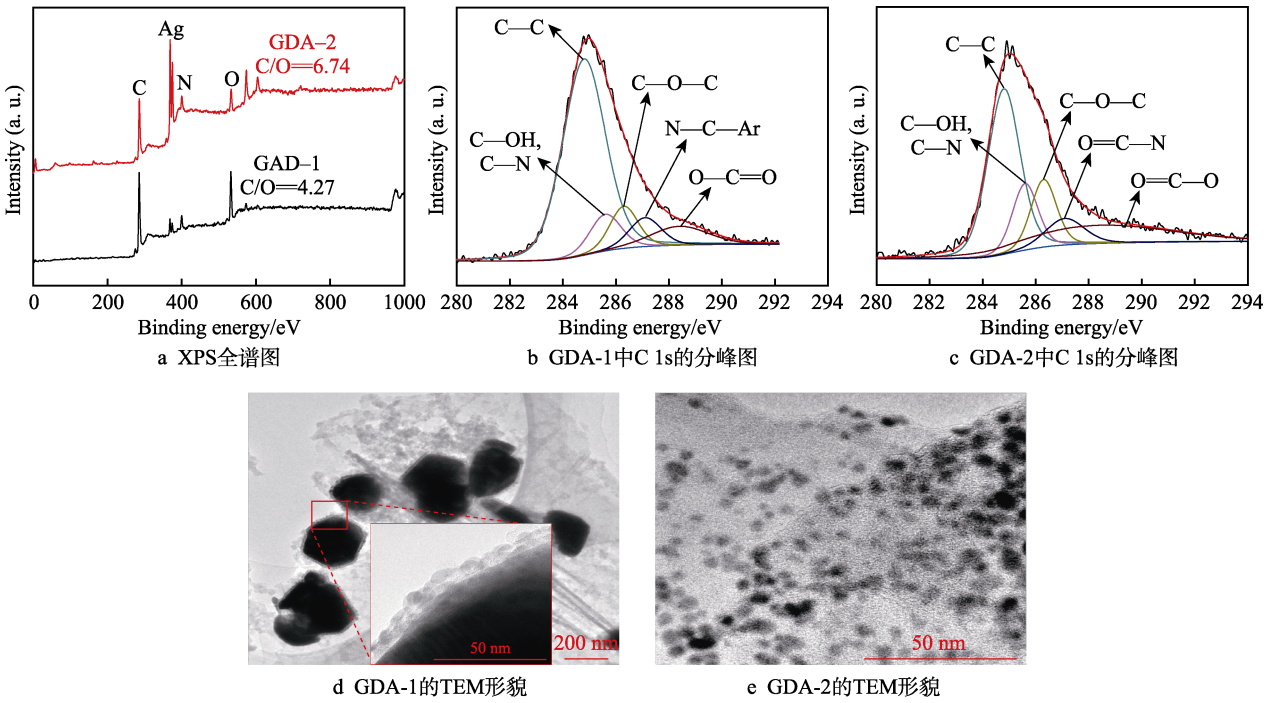


图 5　材料的红外光谱、热重曲线和 XRD 能谱

Fig.5 FTIR, TGA curves and XRD spectra of materials: a) FTIR spectra of GDA-1 and GDA-2; b) TGA curves of GO-DA, GDA-1 and GDA-2; c) XRD curve of GDA-1; d) XRD curve of GDA-2

采用 XPS 和透射电镜（TEM）对沉积产物表面化学情况和纳米银的微观颗粒进行进一步检测。如图 6a 所示，GDA-2 的 C、O 原子比为 6.74，高于 GDA-1 的 4.27，说明 GAD-2 的还原效果更好。这是因为两步法的沉积步骤和还原步骤是分开的，基底的还原受银颗粒遮蔽效果的影响更小。与此同时，XPS 能谱计算结果显示，两步法制得的 GDA-2 中，Ag 含量（原子数分数为 7.22%）远高于 GDA-1 中的银含量（1.01%）。而对 GDA-1 和 GDA-2 的 C 1s 对比发现（图 6b—c），一步法和两步法中 DA 分子与基底的键合方式一样，这与图 5a 中的红外特征峰基本重合的情形相互验证。最后，采用高倍透射电镜直观地观察了产物中银的分散情况。GDA-1 和 GDA-2 中，纳米银的形貌和分散效果差异十分明显。GAD-1 中银粒子团聚严重（图 6d），出现大量粒径为几百纳米的粒子，进一步对这些纳米粒子边缘放大，发现这些大的聚集体边缘有大量 10 nm 左右的纳米银颗粒（图 6d 插图）；而 GDA-2 出现大量均匀分散的纳米银，颗粒直径在 10 nm 左右，并没有明显的团聚现象。由此认为，二步法有利于得到分散均匀的银颗粒。



a XPS全谱图　b GDA-1中C 1s的分峰图　c GDA-2中C 1s的分峰图

d GDA-1的TEM形貌　e GDA-2的TEM形貌

图 6　GDA-1 和 GAD-2 的 XPS 能谱与 TEM 形貌

Fig.6 XPS spectra and TEM morphologies of GDA-1 and GAD-2: a) Full XPS scan; b) C1s curves of GDA-1; c) C1s curves of GAD-2; d) TEM images of GDA-1; e) TEM images of GAD-2

3　结论

本文以利用锚定效应提高纳米银颗粒在石墨烯表面的分散性为最终目的，系统比较了通过酰氯法和氨基开环法接枝修饰 GO 的组成、化学结构及分散状态，并利用接枝基团的锚定效应原位还原沉积了纳米银颗粒。研究结果表明，氨基开环法得到修饰石墨烯操作简单，接枝效率更高。在此基础上，将在 GO 表面同时完成接枝与沉积的一步法和先接枝后沉积的二步法所得到的沉积产物，在基底还原程度、纳米颗粒负载量、纳米粒子的形貌分布等方面进行了对比，发现二步法得到的沉积产物上纳米银颗粒分散均匀，直径约为 10 nm，结晶度良好。

参考文献：

[1] DREYER D R, PARK S, BIELAWSKI C W, et al. The chemistry of graphene oxide[J]. Chemical Society Reviews, 2010, 39(1): 228-240.

[2] CHUA C K, PUMERA M. Chemical reduction of graphene oxide: A synthetic chemistry viewpoint[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(1): 291-312.

[3] OZ Y, BARRAS A, SANYAL R, et al. Functionalization of reduced graphene oxide via thiol-maleimide “click” chemistry: Facile fabrication of targeted drug delivery vehicles[J]. ACS applied materials & interfaces, 2017, 9(39): 34194-34203.

[4] REBUTTINI V, FAZIO E, SANTANGELO S, et al. Chemical modification of graphene oxide through diazonium chemistry and its influence on the structure-property relationships of graphene oxide-iron oxide nanocomposites[J]. Chemistry—A European journal, 2015, 21(35): 12465-12474.

[5] LI Wen-juan, TANG Xiu-zhi, ZHANG Hao-bin, et al. Simultaneous surface functionalization and reduction of graphene oxide with octadecylamine for electrically conductive polystyrene composites[J]. Carbon, 2011, 49(14): 4724-4730.

[6] TANG Xiu-zhi, CAO Zong-wei, ZHANG Hao-bin, et al. Growth of silver nanocrystals on graphene by simultaneous reduction of graphene oxide and silver ions with a rapid and efficient one-step approach[J]. Chemical communications, 2011, 47(11): 3084-3086.

[7] WAN Yan-jun, GONG Li-xiu, TANG Long-cheng, et al. Mechanical properties of epoxy composites filled with silane-functionalized graphene oxide[J]. Composites part A: Applied science and manufacturing, 2014, 64: 79-89.

[8] STANKOVICH S, PINER R D, NGUYEN S T, et al. Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets[J]. Carbon, 2006, 44(15): 3342-3347.

[9] 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.

[10] LOMEDA J R, DOYLE C D, KOSYNKIN D V, et al. Diazonium functionalization of surfactant-wrapped chemically converted graphene sheets[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(48): 16201-16206.

[11] LIU Na, LUO Fang, WU Hao-xi, et al. One-step ionic-liquid-assisted electrochemical synthesis of ionic-liquid-functionalized graphene sheets directly from graphite[J]. Advanced functional materials, 2008, 18(10): 1518-1525.

[12] 黄国家, 陈志刚, 李茂东, 等. 石墨烯和氧化石墨烯的表面功能化改性[J]. 化学学报, 2016, 74(10): 789-799.
HUANG Guo-jia, CHEN Zhi-gang, LI Mao-dong, et al. Surface functional modification of graphene and graphene oxide[J]. Acta chimica sinica, 2016, 74(10): 789-799.

[13] PEI Song-feng, CHENG Hui-ming. The reduction of graphene oxide[J]. Carbon, 2012, 50(9): 3210-3228.

[14] BERGHIAN-GROSAN C, RADU T, BIRIS A R, et al. Platinum nanoparticles coated by graphene layers: A low-metal loading catalyst for methanol oxidation in alkaline media[J]. Journal of energy chemistry, 2020, 40: 81-88.

[15] [REPP S, HARPUTLU E, GURGEN S, et al. Synergetic effects of Fe^{3+} doped spinel $Li_4Ti_5O_{12}$ nanoparticles on reduced graphene oxide for high surface electrode hybrid supercapacitors[J]. Nanoscale, 2018, 10(4): 1877-1884.

[16] ZHANG Jiao-xia, ZHANG Zhuang-zhuang, JIAO Yue-ting, et al. The graphene/lanthanum oxide nanocomposites as electrode materials of supercapacitors[J]. Journal of power sources, 2019, 419: 99-105.

[17] ZHU Shu-ying, LIAO Wan-ru, ZHANG Ming-yi, et al. Design of spatially separated Au and CoO dual cocatalysts on hollow TiO_2 for enhanced photocatalytic activity towards the reduction of CO_2 to CH_4[J]. Chemical engineering journal, 2019, 361: 461-469.

[18] NAVALON S, DHAKSHINAMOORTHY A, ALVARO M, et al. Metal nanoparticles supported on two-dimensional graphenes as heterogeneous catalysts[J]. Coordination chemistry reviews, 2016, 312: 99-148.

[19] SHAO Wei, LIU Xiu-feng, MIN Hui-hua, et al. Preparation, characterization, and antibacterial activity of silver nanoparticle-decorated graphene oxide nanocomposite[J]. ACS applied materials & interfaces, 2015, 7(12): 6966-6973.

[20] WANG Tie-shi, LIU Zhao-hong, LU Ming-ming, et al. Graphene-Fe_3O_4 nanohybrids: Synthesis and excellent electromagnetic absorption properties[J]. Journal of applied physics, 2013, 113(2): 024314.

[21] MUSZYNSKI R, SEGER B, KAMAT P V. Decorating graphene sheets with gold nanoparticles[J]. The journal of physical chemistry C, 2008, 112(14): 5263-5266.

[22] BAI Song, SHEN Xiao-ping, ZHONG Xin, et al. One-pot solvothermal preparation of magnetic reduced graphene oxide-ferrite hybrids for organic dye removal[J]. Carbon, 2012, 50(6): 2337-2346.

[23] LIU Ming-kai, TJIU W W, PAN Ji-sheng, et al. One-step synthesis of graphene nanoribbon-MnO_2 hybrids and their all-solid-state asymmetric supercapacitors[J]. Nanoscale, 2014, 6(8): 4233-4242.

[24] TANG Xiu-zhi, LI Xiao-feng, CAO Zong-wei, et al. Synthesis of graphene decorated with silver nanoparticles by simultaneous reduction of graphene oxide and silver ions with glucose[J]. Carbon, 2013, 59: 93-99.

[25] 白云, 李琴梅, 刘奕忍, 等. 石墨烯材料表面含氧官能团的表征研究[J]. 分析仪器, 2020(4): 83-88.
BAI Yun, LI Qin-mei, LIU Yi-ren, et al. Analysis of oxygen-containing functional groups on the surface of graphene material[J]. Analytical instrumentation, 2020(4): 83-88.

[26] 袁文彬, 杨丽君. 氨基功能化石墨烯的制备及表征[J]. 化学工程与装备, 2018(9): 6-8.
YUAN Wen-bin, YANG Li-jun. Preparation and characterization of amino functionalized graphene[J]. Chemical engineering & equipment, 2018(9): 6-8.

[27] 杨桦, 冯世成. 石墨烯材料的制备与表征[J]. 广东化工, 2018, 45(5): 13-14.
YANG Hua, FENG Shi-cheng. Preparation and characterization of graphene material[J]. Guangdong chemical industry, 2018, 45(5): 13-14.

[28] 张崇礼, 黄国栋, 胡吉仁. 氧化石墨烯的制备及谱图分析[J]. 广州化工, 2019, 47(21): 45-47.
ZHANG Chong-li, HUANG Guo-dong, HU Ji-ren. Preparation and spectral analysis of graphene oxide[J]. Guangzhou chemical industry, 2019, 47(21): 45-47.

[29] JAKHAR R, YAP J E, JOSHI R. Microwave reduction of graphene oxide[J]. Carbon, 2020, 170: 277-293.

[30] SONG Yu-jie, TANG Xiu-zhi, LIANG Y N, et al. Bio-inspired reinforcement of cyclosiloxane hybrid polymer [J]. Chemical communications, 2018, 54(95): 13415-13418.

[31] TANG Xiu-zhi, CHEN Xue-long, WU Gang, et al. Improved chemical stability of silver by selective distribution of silver particles on reduced graphene oxide nanosheets [J]. RSC advances, 2015, 5(61): 49257-49262.

[32] TANG Xiu-zhi, SRIKANTH N, FENG Xi-qiao, et al. Reduced graphene oxide/silver hybrid with N, N-dimethyl formamide for oxygen reduction reactions and surface enhanced Raman scattering[J]. RSC advances, 2016, 6(104): 102519-102527.

[33] GUO Yong-qiang, YANG Xu-tong, RUAN Kun-peng, et al. Reduced graphene oxide heterostructured silver nanoparticles significantly enhanced thermal conductivities in hot-pressed electrospun polyimide nanocomposites[J]. ACS applied materials & interfaces, 2019, 11(28): 25465-25473.

[34] NAYAK S P, RAMAMURTHY S S, KIRAN KUMAR J K. Green synthesis of silver nanoparticles decorated reduced graphene oxide nanocomposite as an electrocatalytic platform for the simultaneous detection of dopamine and uric acid[J]. Materials chemistry and physics, 2020, 252: 123302.