

中文题目:石墨烯的制备及其电性能研究

副标题:抗坏血酸的用量和温度对石墨烯的影响

外文题目:THE PREPARATION AND RESEARCH OF ELECTRICAL
PROPERTIES OF GRAPHENE

毕业设计(论文)共 55 页(其中:外文文献及译文 23 页) 图纸共 0 张

完成日期 2015 年 6 月 答辩日期 2015 年 6 月

辽宁工程技术大学

本科毕业设计（论文）学生诚信承诺保证书

本人郑重承诺：《 _____ 》

毕业设计（论文）的内容真实、可靠，系本人在_____指导教师的指导下，独立完成。如果存在弄虚作假、抄袭的情况，本人承担全部责任。

学生签名：

年 月 日

辽宁工程技术大学

本科毕业设计（论文）指导教师诚信承诺保证书

本人郑重承诺：我已按学校相关规定对_____同学的毕业设计（论文）的选题与内容进行了指导和审核，确认由该生独立完成。如果存在弄虚作假、抄袭的情况，本人承担指导教师相关责任。

指导教师签名：

年 月 日

摘要

氧化石墨-还原法是采用石墨做为原料，在实验中用 Hummers 法制备氧化石墨，使石墨片层边缘含有羟基、接基，并且层间含有环氧等的含氧官能团。这些所具有的含氧官能团不仅能够使石墨的层间距变大，并且会使石墨具有亲水性,从而形成氧化石墨。接着,外力剥离，采用超声的方法，使得制备的氧化层剥落在水溶液中。如果氧化石墨被剥落后，层厚度就像石墨稀一样的仅仅具有单层或者只有少数几层的碳原子组成,那么这些薄片被称作氧化石墨烯(GO)，最后将通过化学法进行还原氧化石墨烯制备石墨稀。改变还原剂抗坏血酸的用量以及还原温度参数，通过扫描电镜观察表面性征，通过 XRD 可以通过图像看到还原程度及石墨烯峰值，测试在不同参数下的电容性能，分析抗坏血酸和温度对石墨烯的制备及电容性能产生的影响。

关键词：氧化-还原法；抗坏血酸；石墨烯；电容性；

Abstract

Graphite oxide - reduction method is based on graphite as raw materials in certain conditions with oxidants graphite, graphite sheet edge containing a group, then group, inter-layer containing oxygen-containing functional groups such as epoxy, These oxygen-containing functional groups not only increases the interlayer spacing of graphite, and it has a hydrophilic form graphite oxide. Then, the release force (e.g., ultrasound), such that the oxide layer is peeled off in an aqueous solution or an organic solution, if the sheet thickness as thin exfoliated graphite as a single layer or a few layers of carbon atoms, which are called graphite oxide sheets (GO), Last redox graphene prepared by chemical method. By changing the amount of reducing agent ascorbic acid and reducing temperature parameter by scanning electron microscopy the surface of the sign, you can see the degree of reduction and graphene peak performance test capacitance under different parameters by the image by XRD, analysis ascorbic acid and temperature on graphene What is the impact of Preparation and Capacitance Properties.

Key words: Oxidation - reduction; Ascorbic acid ; Graphene; Capacitive ;

目录

前言.....	1
1. 绪论.....	3
1.1 氧化石墨-还原法研究现状.....	3
1.1.1 氧化方法.....	3
1.2 石墨烯在超级电容器中的应用现状.....	4
1.3 石墨烯的形貌与结构.....	5
1.4 石墨烯作为超级电容器电极材料的应用.....	5
1.4.1 纯石墨烯.....	5
1.4.2 石墨烯复合物.....	6
1.5 石墨烯作为锂离子电池负极材料的应用.....	6
1.5.1 锂离子电池.....	6
1.5.2 石墨烯作为锂离子电池负极材料的性能.....	7
1.6 石墨烯的性能.....	7
1.6.1 表面性能.....	7
1.6.2 电子学性能.....	7
1.6.3 力学性能.....	8
1.6.4 热学性能.....	8
1.7 研究意义.....	8
1.8 实验目的.....	9
2.实验材料、设备及方法.....	10

2.1 实验材料.....	10
2.2 实验设备.....	10
2.3 实验方案.....	10
2.4 实验过程.....	11
2.4.1 石墨烯的制备.....	11
2.4.2 XRD 测试.....	12
2.4.3 显微组织观察.....	12
2.4.4 测试石墨烯的电化学性能.....	12
3.实验结果及分析.....	13
3.1 80℃下不同抗坏血酸用量对石墨烯的结构及电容性能分析.....	13
3.1.1 石墨烯的 XRD 分析.....	13
3.1.2 显微组织及分析.....	16
3.1.3 电容性能分析.....	20
3.2 不同温度对石墨烯制备及电容性能分析.....	22
3.2.1 石墨烯的 XRD 分析.....	22
3.2.2 显微组织及分析.....	23
3.2.3 电容性能分析.....	26
4.结论.....	28
致谢.....	29
参考文献.....	30
附录 A.....	32
附录 B.....	45

前言

作为新材料的其中一种,石墨烯是由碳原子构成的单层片状结构组织,这是已知的世界上最薄,最坚硬的纳米材料,也具有物质世界的最小电阻,在室温下的电子迁移率比硅晶体高。碳纳米管的石墨烯是由碳六元环组成的二维(2D)周期蜂窝状晶格结构,其可以弯曲成零维富勒烯的,卷成碳纳米管,碳纳米管或堆叠成三维石墨,从而构成所述基本单元石墨烯等石墨材料^[1]。有机材料的石墨烯的基本结构单元是最稳定的六元苯环,是最好的二维材料。理想的石墨烯结构是平面六边形点阵,可以看作是一层被剥离的石墨分子,每个碳原子均为 sp^2 杂化,并贡献剩余一个 p 轨道上的电子形成大 π 键, π 电子可以自由移动,赋予石墨烯良好的导电性。二维石墨烯结构可以看是形成所有 sp^2 杂化碳质材料的基本组成单元。石墨烯是从表面材料剥离出来的碳原子单层的石墨材料,是一个二维碳的结构,是一个“超材料”,比钻石更硬,而同样可拉伸像橡胶^[2]。其电和热导率比任何材料都高,重量几乎为零。石墨晶体薄膜只有 0.335 纳米的厚度,200,000 膜叠加在一起,只有头发这么厚。石墨烯纳米技术发现是跨时代意义的。

和传统的半导体和导体,在石墨烯中电子可迁移。例如对于硅和铜来说石墨性能良好。由于电子和原子传统半导体的形式和热释放一些能量,目前一般的计算机芯片这样浪费了 70%-80% 的电量,石墨烯是不同的导体的碰撞,这不是电子能量这将是它有一个不寻常的优良特性的损失。石墨烯的结构是仅非常稳定的碳-碳键中的碳原子连接的,石墨烯的内部连接是柔性的,当外部力被施加在石墨烯的时候,碳原子数面内弯曲变形会使得该碳原子被重排以适应外力不必维持一个稳定的结构。这种稳定的晶格结构使石墨烯具有优异的热导率。此外,石墨烯的电子移动轨道,晶格缺陷不因为引进外来原子和散射的发生。由于原子在室温有非常强的力,即使在碰撞发生碳原子的各处,石墨烯的电子破坏内部是非常小的^[3]。关于石墨烯的制造和发现,最初,科学家们尝试使用化学剥离法(化学剥脱法),使石墨烯的大的原子或分子嵌入石墨,从而获得石墨层间化合物。在其三维结构中,石墨的每一层可以被视为石墨烯。在化学反应过程后,取出嵌入原子或大型大分子后,你会得到一堆石墨烯烂泥。因为难以分析和控制这一堆泥的物理性质,科学家没有在这一领域继续研究。所研究采用的化学气相沉积,在各种基材(基片)的石墨烯膜(外延生长)的外延生长,但研究效果质量不好。

石墨烯出现在实验室在 2004 年,当两位科学家在英国曼彻斯特,安德烈和克斯特亚吉姆诺发现,可以用非常简单的方式来获得更多的越来越薄的石墨薄片。他们剥离从石墨

石墨片，然后粘带的一个特殊的，撕开带的片材的两侧，就可以把石墨片为两半。继续这样做，然后切片越薄，最后，他们只得到了一层薄薄的碳原子，这是石墨烯。在此之后，对于陆续生产石墨烯的新方法，经过五年的发展，人们发现了石墨烯到工业生产领域已经接近。因此，他获得了诺贝尔物理学奖于 2010 年石墨烯出现在科学界引发了巨大的波澜，人们发现，石墨烯具有不同寻常的电学性能，超出的次数钢和优异的耐光性的力量，它有望出现在现代电子触发在该领域的一次革命。康斯坦丁 - 诺肖罗夫教授和安德鲁 - 萨利姆教授^[4]首次分离出石墨烯。他们使用的薄层石墨胶带剥离，并且将被放置在硅晶片和显微镜确认的装置上。2005 年，曼彻斯特大学和哥伦比亚大学的研究人员在同一小组证实石墨烯的准粒子（准粒子）是无质量迪拉克费米子（费米狄拉克）^[5]。

石墨烯作为超级电容电极材料的一种，具有优良的电容性能，在新材料，太阳能电池，传感器，纳米电子学，复合材料，场致发射材料和能量存储等领域有着广泛的应用。本文使用氧化-还原法来制备石墨烯，并选择了抗坏血酸作为还原过程中的还原剂，将还原剂抗坏血酸与温度作为两个变量进行实验研究。选择抗坏血酸做为还原剂是因为抗坏血酸是在氧化还原法制备石墨烯过程中常用的一种还原剂，并且具有安全性。实验的目的在于研究不同的温度及还原剂抗坏血酸的用量对石墨烯制备及电容性能的影响，使其得到的石墨烯效果要好，存在的缺陷更少，从而能够获得高质量的石墨烯，达到好的电容性能。通过对所制备的石墨烯在试验中采用了扫描电子显微镜表征分析、X 射线衍射分析、电容性能三种分析手段。

1. 绪论

1.1 氧化石墨-还原法研究现状

1.1.1 氧化方法

在 100 多年前就有人报道了氧化石墨^[6]，现在，石墨的氧化方法主要有下面几种: Brodie、Staudenmaier 和 Hummers，所提到的三种方法都是采用无机强质子酸(比如浓硫酸、发烟 HNO₃、或者是它们的混合物)与天然石墨原料相互作用，这样可以使强酸的小分子插入到石墨的片层间，再采用 KMnO₄、KClO₄ 等强氧化剂对其实验氧化反应。在提到的这三种方法中，Hummers 氧化石墨法的安全性最高,最方便。除了提到的综上所述方法，采用的方法中, Hummers 法制备氧化石墨以外，还能尝试用不同的方法制备所需要的氧化石墨，用来满足实际生产中的石墨烯大规模应用。

2009 年，Shen 等人^[7]已经用 BPO 与天然石墨通过氧化 10 分钟，得到的氧化石墨，这种操作方法提供了一种比较快速并且有效的制备氧化石墨方法。2010 年，Marcano 等人用浓 H₂SO₄ 和浓 H₃PO₄(9:1)混酸作为一种酸性介质，同时采用 KMnO₄ 作为氧化剂氧化石墨，这样可以有效的制备最终得到氧化石墨，采用这种方法能够避免反应过程中可能放出的 NO₂ 或者 N₂O₄ 等有毒气体。采用这些方法已经制备好的氧化石墨都需要再次剥离才能够得到氧化石墨烯，一般采用的剥离方法为超声。

1.1.2 还原方法

对氧化石墨的还原办法有很多，氧化石墨薄片一般典型地通过剧毒物质肼来还原，而环保一些的还原剂为抗坏血酸等。均质的石墨烯胶状悬浊液可以在含聚合物或表面活性剂的有机溶液中稳定存在。不含表面活性剂的溶液也可通过碱性环境将石墨烯分散开来，得到石墨烯片层悬浊液。化学还原法往往不能完全地将氧化石墨中的氧元素去除，导致石墨烯具有相对于原石墨烯较低的电导率。

上述得到的氧化石墨烯还要经过还原后能得到石墨烯。还原氧化石墨的方法一般有：热还原法、电化学还原法、化学还原法、溶剂热反应等。

1) 热还原法利用在 Ar 或者 N₂ 中，将氧化石墨置于高温，这样氧化石墨的片层间所含氧官能团就会释放出 CO₂ 气体，同时使得氧化石墨片层迅速膨胀，从而得到所需要的石墨烯。热还原法操作的温度一般约为 1000℃ 左右。

2) 电化学还原法是在室温下，将氧化石墨放在缓冲液中，采用电化学方法除去氧化

石墨的所含有的含氧官能团,最终得到石墨烯。

3) 化学试剂还原氧化石墨烯与前两种相比,是在比较温和的条件下,还原剂与氧化石墨烯发生反应。由于其具有安全易行、可大规模生产,并且能够得到最终分散在溶液中单层的石墨烯,进而便于其加工或者成型,被社会上生产化学和材料的科学研究人员广泛关注。这些年来,很多样有机或无机的还原剂都用来作为还原氧化石墨的理想还原剂。

4) 溶剂热反应就是在密闭的容器中反映,在实验过程中,随着温度的进一步提高,容器内的压力逐渐增大,在整个过程中反应温度能够达到高于溶剂的沸点的温度,这样得到的氧化石墨片层间含有的含氧官能团就能脱离,最终制备出石墨烯,这就是所说的采用化学还原氧化石墨。

1.2 石墨烯在超级电容器中的应用现状

根据电容器不同的能量存储机制,超级电容器分为三类^[8]:电化学双层电容器,用来吸附阴离子和阳离子,以便储存能量;赝电容超级电容器,通过快速表面氧化还原反应存储能量;不对称超级电容器。

电化学双层电容器也称非法拉第超级电容器。它自身的性能是因为自带的双电层电容,双电层电容器装置的使用使得电容积聚,电荷被存储在期间,进而成为在高表面积电极和电解质之间的界面,形成的双电层。对于双电层电容器材料来说,有几个很重要的因素是:比表面积(SSA),导电性,和孔径大小及分布。石墨烯与之前的双电层电容器相比,电极材料提供了另外很好的一个设想。与之前传统的多孔碳相比,炭质材料可以说是最早的电容器材料,也是目前探索和生产很广泛的超级电容器材料。自从石墨烯被人们制造出来以后,人们就马上探究这种结构的炭质材料,能否使其在超级电容器中广泛应用。

赝电容超级电容器^[9]是通过法拉第过程来储存能量,它不仅包括在电极表面上电解质,并且还可以通过电活性材料之间的快速和可逆的氧化还原反应。生产生活中最广泛研究的电活性材料包括三种类型:过渡金属氧化物或氢氧化物,如氧化钨、氧化锰和氢氧化镍;导电聚合物,如聚苯胺,聚吡咯,聚噻吩,以及具有含氧和含氮表面官能团材料。赝电容甚至可以达到比双电层电容更高的赝电容。石墨烯作为新型材料被认为是最合适制备赝电容电极活性成分的载体材料。

非对称超级电容器的特点是具有良好充电的充电容量、快速充电、放电排放量、排放迅速等优点。由于非对称超级电容器电池的应用十分广泛,也慢慢进入了市场,使得非对称电容器电动车的概念也将出现。不同的性能它更多的能量密度与常规电容器和更高的功

率密度的二次电池相比。凭借其优良的建设的思路，很有研究价值。

1.3 石墨烯的形貌与结构

一种蜂窝晶格石墨烯包含由 σ 相连接的两个碳原子^[10]，如图 1-3a。其中每个碳原子晶格含有 π 键轨道，形成电子离域网络。图 1-3b 显微褶皱具有约 8-10 纳米的侧面尺寸和 0.7-1 纳米位移的高度。石墨烯沉积在二氧化硅基板，亚纳米浮动的高度可通过一个扫描隧道显微镜（STM），得到被检测到。除了起起伏与固有石墨烯也有其它的结构缺陷，如碎碳环，碳键挂，边缘位置，空缺，杂元素，以及非六元环，这些缺陷可以在电子衍射是敏感的，并且可以在通过 TEM 获得的 120 千伏电压下工作。石墨烯可以用作 TEM 支撑膜上，来研究光碳原子，氢原子和金颗粒。

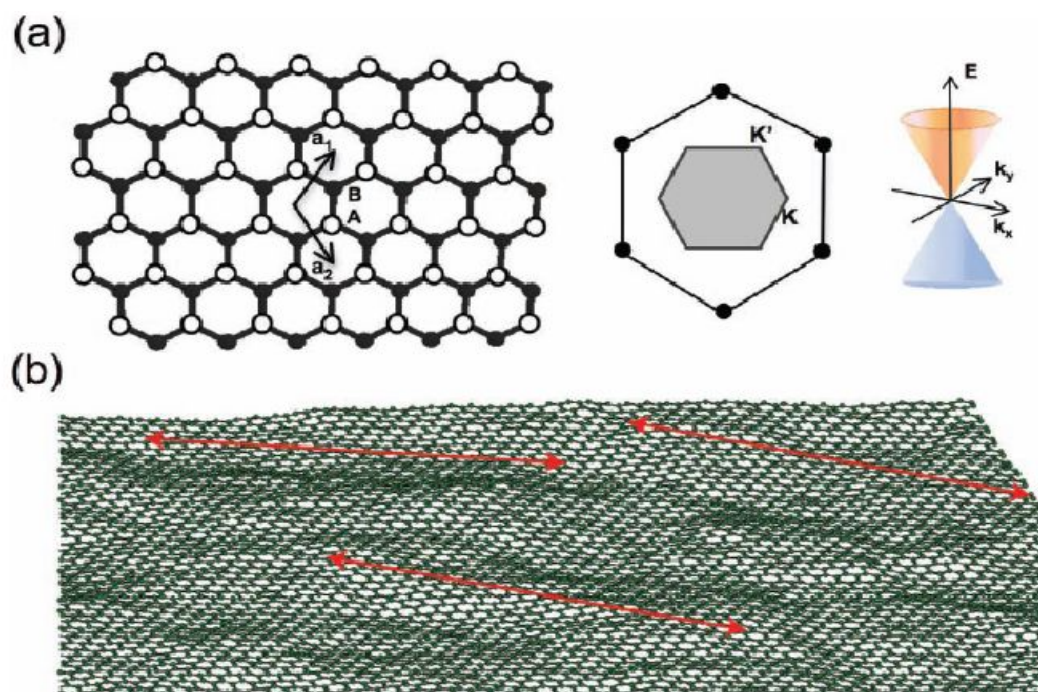


图 1-3 (a)石墨烯晶体结构及布里渊区示意图，(b)由 Monte Carlo 式计算出的石墨烯带结构，图中标识为 8 nm 有序程^[11]

Fig. 1-3 (a) Diagrams of the graphene atomic structure; (b) Graphene ripple with ordered path of 8 nm^[11]

1.4 石墨烯作为超级电容器电极材料的应用

1.4.1 纯石墨烯

斯托勒等人^[12]在 2008 年的石墨烯的化学修饰（CMG）电化学性能在超级电容器，从氧化还原得到处理高的导电性，呈现出良好的循环稳定性;在交流阻抗的测量，更短的沃伯格电阻区域示出了较小的电极界面的接触电阻，其特征在于电解质离子的电极材料的短扩

散路径内。然后,随着石墨烯的制备方法的优化,生长出的石墨烯片的结构的电化学性能,以估算它的方式。

1.4.2 石墨烯复合物

石墨烯和其它的纳米碳复合材料。石墨烯其薄的二维结构,容易团聚发生,使得它难以保持它的高特性表面积,因此,各种间隔物的材料被引入到石墨烯层,以防止石墨烯片团聚之间。最近, Shi 等人^[13]的纳米金刚石颗粒自组装结构被插入石墨烯氧化物层之间,经高温处理,纳米洋葱成菱形结构的碳,石墨烯形成和中空碳球复合具有较高的导电性,比表面积和电容。此外,纳米颗粒的炭黑也被用作隔离层的石墨烯片,以及由于炭黑含量的不均匀分散液较少,没有实现石墨充分分离^[14]。此外,在原位生长方法的石墨烯和碳纳米管制备碳纳米管的复合形式层-层(LBL)夹心层复合材料,石墨烯片被有效地分离,以改善表面面积利用的比率。

石墨烯是导电性高分子复合材料。聚苯胺(PANI)^[15]是伪电容电容器中的最广泛使用的导电性高分子中,具有多个氧化还原状态和稳定性,以及低成本的合成工艺简单。然而,当聚苯胺作为电极材料,具有充电和与存在的缺陷的体积变化放电的进行,并因此尝试引入载体材料如聚苯胺和量的变化,并具有机械柔性的导电的石墨烯的缓冲器。与聚苯胺制备方法原位石墨烯复合电极,其高达 $1000\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ 比电容值^[16]。

石墨烯导电性高分子复合材料。聚苯胺(PANI)是伪电容电容器导电聚合物最广泛使用的具有多个氧化还原状态和稳定性,合成过程的成本低是简单的。然而,当聚苯胺作为电极材料,一个充电和体积缺陷的变化被排出,并因此尝试引入载体材料^[17],例如聚苯胺和量的变化,并且导电的石墨烯缓冲器的机械灵活性。和原位聚苯胺石墨烯复合电极,其高达 1000Fg^{-1} 以上的电容值的方法^[18]。同样的石墨烯复合材料制备,也显示出较高的比电容。

1.5 石墨烯作为锂离子电池负极材料的应用

1.5.1 锂离子电池

锂离子电池(LIB)是阳极(负极),阴极(正极),电解液和分离器,包括储能。阴极材料包括层状(如锂钴氧化物)和金属氧化物的隧道结构(如锂锰氧化物);和负极材料插入到模型(如碳材料,钛酸锂,二氧化钛等),转换型(如氧化铁,氧化镍,氧化钴,等),以及合金类材料(例如,硅,锡等)^[19]。电解质是一个良好的离子导体和电子绝缘体,主要无机锂盐溶解于有机溶剂中。膜的作用可以防止正极和负极短路环,并且可以提

供大量的孔的移动锂离子的传输。锂离子电池具有高电压，高能量密度，长周期，环境友好的，重量轻的特点，作为能源的便携式电子设备中使用的一个方便的来源。然而，用替换的电子设备，锂电池高能量和功率密度和循环的要求越来越高，而提高的重点放在扩大适用电压窗口，从而优化了电极材料的性能是锂电池的电极材料的能量密度键，以提高锂电池的整体性能。碳多样性和电化学稳定性，以及丰富的来源，一直是研究锂离子电池正极材料的重点^[20]。

1.5.2 石墨烯作为锂离子电池负极材料的性能

在锂离子电池，标准石墨电极组插入石墨晶格时，石墨电极的理论容量为 $372\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。当碳纳米管和石墨烯 C_{60} 防止分子作为间隔团聚，锂电池，容量可分别提高到 $730\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $784\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[21]。金属和石墨烯的纳米复合材料是提高锂电池容量的另一种有效方法。王等人用 DFT 法和循环伏安法证实，以提高锡/石墨复合材料的能力：锡自身的能力可以不断地流出，锡原子集聚的过程达到 Li 的插入 $994\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ ，和纯 Sn 电极，导致大大降低容量^[22]，同时石墨被加到提供给支持体的金属电极材料^[23]，以防止结块发生时，获得了良好的循环稳定性 $795\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。^[24]此外，金属氧化物的石墨烯复合物（如二氧化钛，四氧化三钴，二氧化锡）锂储存和循环性能的逐步进行了研究，并获得了良好的电化学性能。

1.6 石墨烯的性能

1.6.1 表面性能

石墨烯超高的理论比表面积，多层石墨烯的表面性质的研究开发了多种方式。计算的 BET 比表面积值的方法的石墨烯可达到很高，其中一些是非常接近的石墨烯的比表面积的值。比表面积的高比率使得石墨烯成为一个巨大的潜力的储氢材料，在一定的温度下，石墨烯的储氢能力可以达到 3%（重量），并与比表面积的增加石墨烯，其储氢容量将增加显著。储氢石墨单层厚度的理论值可以达到 7.7%（重量），储氢能力双重和三重石墨烯为 2.7%（重量）^[25]。

1.6.2 电子学性能

石墨烯的电学性能与很多因素有关,其层数和堆垛方式不同会产生存在很大差别。一般来说,双层的石墨烯其堆垛顺序可以为 AA，也就是说每个原子都在另一个原子的正上方，也可以为 AB，那就是每个原子都正对着下面一层六元环的空位处^[26]。并且随着层数的不断增加，石墨烯的原子堆垛方式发生变化,也变得复杂。最稳定的排列方式为 AB 型，现

在对于这种类型的石墨烯,我们对其的堆垛研究较多。由于石墨烯自身的紧密排列,石墨烯材料具有规整结构。并且具有较高的电子传输性能。Kim 等人研究了机械剥离制得单层石墨烯在电荷密度为 $2 \times 10^{11} \text{cm}^{-1}$ 时,电子迁移率可以高达 $200,000 \text{cm}^2 \text{Vs}^{-1}$ [27]。

石墨烯作为一般使用的电极材料在长循环的周期中自身显示了良好的稳定储能效果。在一般实验中衡量超级电容器的电极材料其最终的电化学性能,可采用水系、有机系电解液,通过两电极或三电极超级电容器体系进行表征,其中三电极体系主要用来对电极材料电化学性能的进行基础研究和探索,而两电极体系对电极材料的测评结果更加接近于实际应用,对材料电化学性能具有更加准确的衡量。对于制备的石墨烯这种类似片层状的材料,其比表面积大多数情况是由于片层之间会有曝露在外界的表面,所以其结构也更加适合别的具有大分子组织的有机电解液离子的浸入与流动。

1.6.3 力学性能

Hone 等人[28]进行了大量的实验,最终证明了单层石墨烯的机械强度比钢铁材料强度大 200 倍,石墨烯的厚度是由这些数据决定的,并且也和石墨烯边缘、表面缺陷具有较大关系。最终,通过对石墨烯进行掺杂,将会获得具有更好化学活性的材料,并且随着掺杂加重,材料的力学刚度、强度是逐渐下降的。因此,其力学性能在继续的研究过程中。

1.6.4 热学性能

Balandin 等人[29]进行了大量的实验,测试了其热力学性能,发现石墨烯的片层自身具有很高的热导率 (4.84×10^3 至 $5.30 \times 10^3 \text{W mK}^{-1}$),高于碳纳米管、金刚石的实验值。但是,更多其他方法制备的石墨烯片层具有较低的热导率,大约为 2500W mK^{-1} [30],石墨烯具有出色热导性能,可以用做热驱散,也可以用作聚合物基体中的热导剂。

1.7 研究意义

制备石墨烯:通过机械剥离法制备得到的石墨烯尺寸比较不容易控制,并且生产率较低,仅仅能适用于一些实验室进行简单的基础研究。上面提到的气相沉积法、电弧放电法、外延生长法等方法,虽然能通过制备得到相对质量高的石墨烯,但是由于生产成本低、条件困难、生产率低,所以不能满足社会和实际生产中大规模的需求。综上,以天然石墨或者氧化石墨做为原料,采用化学还原方法来制备石墨烯,由于制备实验过程较为简单、安全性好、并且可大量生产,可以用来实现石墨烯的大量生产。制备氧化石墨的过程中,本实验采用的 Hummers 法,具有安全性较高、成本低、通量高而被广泛采用。氧化石墨的表面含有大量的含氧官能团,有缺陷的氧化石墨作为石墨烯的前身,可以通过不同的还原方法得到石墨烯。

目前所采用的的就是通过在液相中先氧化后还原,以便低成本制得石墨烯。之前有研究者在还原反应时添加了表面活性剂,采用在有机溶剂中还原等方法。这种方法在形貌方面虽然有很大进步,大量生产制备时还是不能获得所需要的片状石墨烯,而且过量的使用表面活性剂也会对环境产生污染,造成不良影响。抗坏血酸钠廉价安全,自身有很好的溶解性、还原性,还原剂抗坏血酸的溶解性随水温升高而增加,在还原氧化石墨的实验操作中首先不污染环境符合绿色环保的要求,而且为石墨烯的以后的研究和生活中的实际应用做出了保证。

1.8 实验目的

作为新材料的一种,石墨烯具有特殊的薄层二维结构,所以进行材料制备及电极制备,在其过程中很容易发生之间的相互团聚,从而失去石墨烯自身具有的优良特性,石墨烯做为一种超级电容器的电极材料,形成双电层的有效比表面积就会大大削减。因此,本次实验旨在优化方法,探索得到的石墨烯电极材料在生活实际的应用中,它的本征电化学性能,这具有十分重要的意义。本文旨在采用化学剥离法,用来制备石墨烯,在实验中改变还原剂、温度,以便实现石墨烯的可控制制备,并将石墨烯作为一种超级电容器的电极材料,并且观察石墨烯的形貌和结构,在不同变量下所产生的电化学性能。

2. 实验材料、设备及方法

2.1 实验材料

原料:天然鳞片石墨、硝酸钠

氧化剂: 双氧水、高锰酸钾、浓硫酸

粘结剂: 聚偏氟乙烯

还原剂:抗坏血酸

稳定剂:色氨酸

其他试剂:去离子水、冰水、盐酸

2.2 实验设备

制备装置:

- 1) 恒温水浴锅: 35℃水浴锅进行中温加热; 87℃水浴锅进行高温处理
- 2) 电动搅拌器: 恒温磁力搅拌器 78HW-1 江苏省金坛市荣华仪器, 在制备氧化石墨时, 进行均匀搅拌
- 3) 超声机: 进行超声震荡
- 4) 台式离心机: TDL-40B 型 上海安亭科学仪器厂, 离心出上清液与未完全氧化的石墨
- 5) 鼓风烘干箱: 烘干样品
- 6) FA2004 电子天平, 由上海精科天平制作, 对试样剂药品进行准确称量
- 7) 500ml 烧杯, 由上海申立玻璃仪器销售公司制作, 承装氧化石墨
- 8) 真空干燥箱: ZD79-C 型功率 (0.8kW, 300℃), 由北京兴争仪器设备厂
- 9) 千斤顶: 压片

分析设备:

- 1) SSX-550 扫描电镜, 观察形貌
- 3) XRD-6100: 观察图像峰值与峰位置
- 4) 恒流充放电测试仪: 测试极片电容性能

2.3 实验方案

实验采用廉价的天然鳞片石墨作为原材料, 并且采用氧化石墨-还原法制备石墨烯, 整个实验的氧化过程将采用 Hummers 法来制备 GO, 用抗坏血酸对氧化石墨进行还原。对

还原剂用量、温度进行调控，借助 XRD、SEM 等测试手段，测试石墨烯的结构，通过对、充放电比电容测试实验得到的样品石墨烯的电化学性能。研究不同还原程度对制备的石墨烯影响，研究其结构与电化学性能的关系。

实验流程图及具体步骤,如图 2-2 所示:

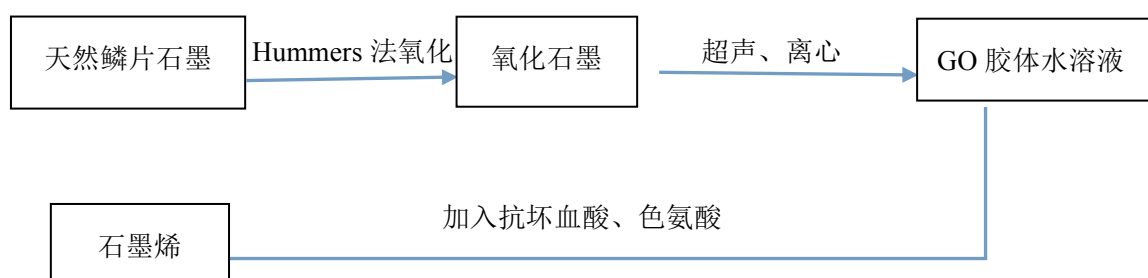


图 2-2 石墨烯制备流程图

Fig.2-1 Preparation flowchart graphene

2.4 实验过程

2.4.1 石墨烯的制备

1) 氧化石墨的制备：取 230ml 浓硫酸, 缓缓倒入烧杯中，冰浴。当温度降至 0-4 °C，加入称量好的 10 g 天然石墨和 5 gNaNO₃；一直温度保持 10-15 °C。并在 30min 内分几次批量加入 KMnO₄, 搅拌 90min。随后将盛有溶液的烧杯移到恒温水浴锅中保持温度在 35±1 °C，一直搅拌 30min, 转移到高温水浴锅，将温度控制在 90°C 左右, 搅拌 90 分钟；在随后 20min 内先用滴管慢慢滴入水, 反应 10 分钟后连续不断加水至 500ml，最终在 10min 内连续不断加水至 800ml；将得到的溶液加入质量分数为 5%的 H₂O₂，等到溶液为亮黄色即可。趁热过滤，用配制好的质量分数为 10%的 HCl 水洗三至四次，直至没有 SO₄²⁻为止用氯化钡检测, 没有白色沉淀；最后用蒸馏水水洗至中性，用 PH 试纸检测得到滤饼。

2) 超声：将所得到的的滤饼用玻璃瓶剥离至烧杯中，加去离子水至 800 mL，进行超声 2 h。

3) 离心：将 GO 溶液以 4000 r/min 的速度离心 1 h，丢弃底层未完全氧化的石墨，得到均一分散的上层 GO 胶体水溶液。通过干燥称重方法，可获得 GO 的质量浓度。

4) 还原：配在 2 mg/mL 的 GO 水溶液，按照氧化石墨与抗坏血酸 1:10 (1:2、1:5、1:15) 的质量比，加入抗坏血酸、色氨酸，超声 30 分钟，将得到均一黄棕色分散液。将溶液放入 80°C (40°C、60°C、100°C) 的恒温烘箱中烘干, 24 h 后均一的 GO 分散液就会变成近乎

无色的透明溶液以及黑色的圆柱状石墨烯水凝胶。将得到的石墨烯水凝胶超声 1 小时, 再次放入 60℃ 的烘干箱, 进行干燥处理, 最终得到样品石墨烯。

2.4.2 XRD 测试

制备的石墨烯样品是经过 300 目的筛子过筛的, 在实验前应轻轻用玻璃板磨成平滑的表面, 然后用酒精清洗周围的地方, 因为测试的样品是粉末形状的, 可以均匀的平铺在玻璃样品板上。

按照规范的实验操作, 将上面要测试的样品压好后, 把样品拿到仪器前, 一定要等到仪器面板上的“DOOR OPEN”! 等到听见断续的“哔、哔、…”蜂鸣声, 这时候打开仪器的铁门, 放置测试样品, 相同的取出样品, 要特别注意, X 光会伤害人体, 并且损害仪器。

2.4.3 显微组织观察

为了分析在不同的制备条件下结果对石墨烯的形貌产生的影响, 采用扫描电子显微镜进行观察:

- 1) 用酒精擦拭样品台, 确保样品台的干净;
- 2) 取少量制备好的样品均匀的洒在贴有导电胶的样品台上, 固定好, 然后用吸耳球轻轻的吹去之前未粘牢靠的颗粒;
- 3) 将需要测量的样品放入样品室中, 首先抽真空、然后加压, 通过操作计算机移动样品台, 选择需要观察的样品, 慢慢调整放大倍数至 200 倍率、500 倍率、1000 倍率、2000 倍率、5000 倍率、10000 倍率, 对焦、拍摄。

2.4.4 测试石墨烯的电化学性能

- 1) 将剪好的原始极片放于于丙酮中, 浸泡 5 分钟, 烘干, 称量。
- 2) 氧化石墨, 乙炔黑, 粘结剂按照 80%, 5%, 15% 的比例配制好, 加以适当的酒精搅拌至面团状。放在玻璃片上, 用玻璃棒“擀”平, 为薄片状。然后用针管轻轻挑起, 将烘干好的极片放在薄片下, 再用玻璃棒擀上去。最后进行修饰, 将边上的样品轻轻的挑干净。
- 3) 将制作好的极片在 60 度下烘干 4 个小时, 压片, 称量现在的极片的重量。
- 4) 将最终的极片泡于 6mol/L 的 KOH 中, 浸泡 5 小时, 进行测试。

3.实验结果及分析

3.1 80°C下不同抗坏血酸用量对石墨烯的结构及电容性能分析

3.1.1 石墨烯的 XRD 分析

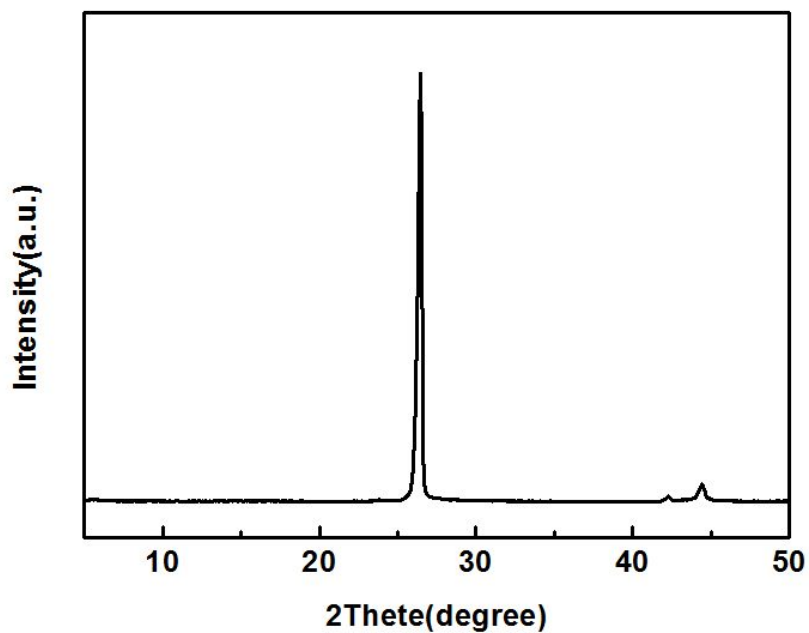


图 3-1 天然石墨的 X 射线衍射谱

Fig.3-1 X-ray diffraction of natural graphite

通过氧化-还原法最终制备的石墨烯峰值与天然石墨出现对比。如图 3-1 为天然石墨的 XRD 图谱, 在 26° 有明显的尖锐的峰值。图 3-2 为天然石墨与石墨烯的 X 射线衍射图谱对比。

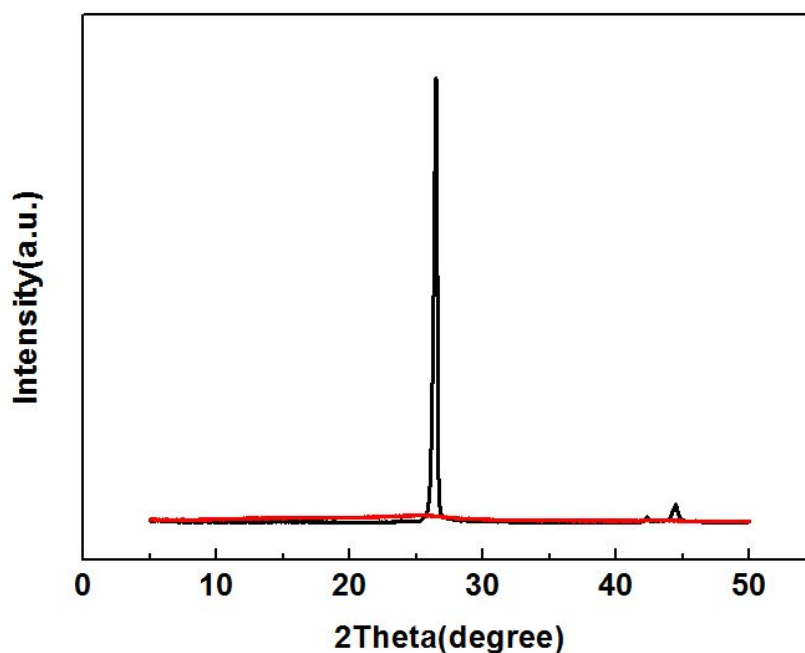


图 3-2 天然石墨与石墨烯 X 射线衍射谱
Fig.3-2 Natural graphite and graphene X-ray diffraction

如图 3-2 所示,天然石墨的(002)晶面的衍射峰在 26° 左右,实验制备的氧化石墨与抗坏血酸质量比为 1:10 时的石墨烯所检测到的衍射峰的位置,偏左为 25.54° 。说明石墨烯中含氧官能团在制备中并未完全除去,还有部分残留在碳层之中。与此同时,观察到制得的石墨烯衍射峰较宽,强度较弱,这是因为得到的氧化石墨经过抗坏血酸还原后,石墨片层尺寸变得缩小,石墨烯晶体结构的完整性下降,从而使无序度增加。也就是说与天然石墨不同,还原制得的石墨烯有着薄层的结构。从图中可以看到在 25.54° 出现了希望看到的石墨化衍射峰,这说明样品有着石墨化的结构,氧化效果较好。

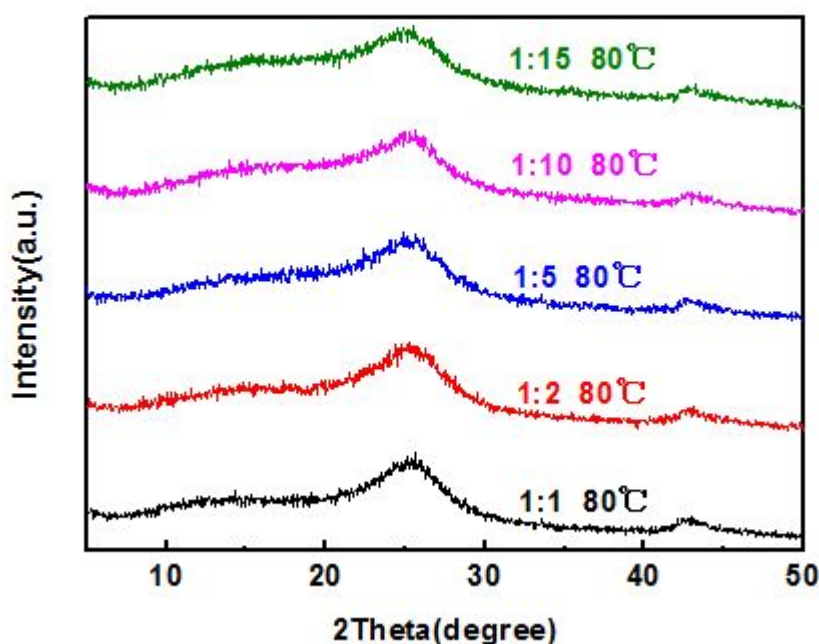


图 3-3 在 80°C 下不同抗坏血酸比例的 X 射线衍射谱
Fig.3-3 Ascorbic acid at 80 degrees different proportions of X-ray diffraction

图 3-3 为 80°C 下不同抗坏血酸比例的 X 射线衍射谱，如图 3-3 所示，10° 的小峰为 GO 的标志性峰，峰越平稳说明还原的效果越好。由于抗坏血酸的不同，在相同的温度下，加入不同量的还原剂会发现，对 XRD 的效果图会产生一定的影响。在刚开始加入量比例为 1:1 时时会发现，10.11° 有微微凸起的峰值，说明还原效果不佳。随着加入量的增大，看到曲线慢慢平稳，说明还原效果在增强，但是当比例为 1:15 时会发现在 10.64° 又有稍微的凸起峰值，说明加入的量不宜过大，否则也会起到相反的效果。综上所述，不同的还原剂对石墨烯的制备会产生影响，随着抗坏血酸用量的增大，会发现还原慢慢变好，当抗坏血酸与氧化石墨的比例为 1:10 时，还原效果达到最佳，再次随着抗坏血酸用量的增大，还原效果又呈不理想的状态。

25° 的峰是石墨烯的标志峰。天然石墨样品的峰值是尖锐，而最终的石墨烯样品的低矮弥散，这主要是由在石墨烯整个制备过程中由于氧化对石墨晶格结构的破坏产生影响所造成的。由图可以看出，在每次的制备的过程中，氧化过程都很好，严格按照试验方案进行操作，制备的氧化石墨都氧化的比较成功。在 80°C 下峰值宽，效果较佳。

40° 的峰是石墨烯层数的表现。由图可知，这几次石墨烯做的较为理想，虽然不是单层的，但是比较薄，分析到每个片层都应该是具有一定的 AB 堆垛结构，只要具有堆叠结构那石墨烯一定不是单层的，单层石墨烯 XRD 理论上在 40° 没有衍射峰表明了石墨烯的堆

垛结构比较完整。本次实验制备的石墨烯不是理想的单层的石墨烯, 它是由很多片层构成的结构。这就使在 40° 因为层数而存在一个小的峰。

3.1.2 显微组织及分析

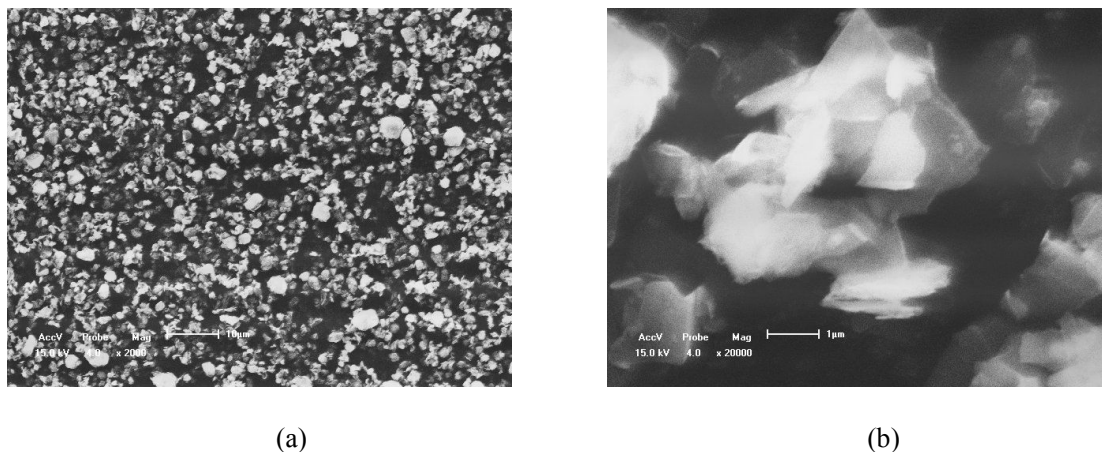
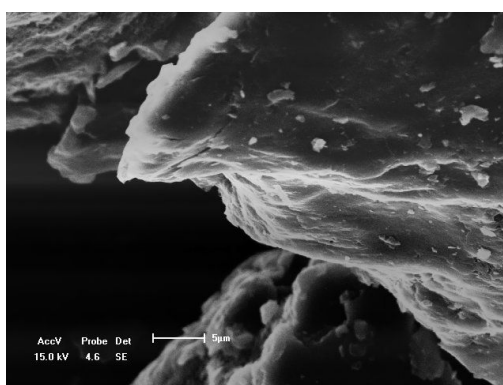
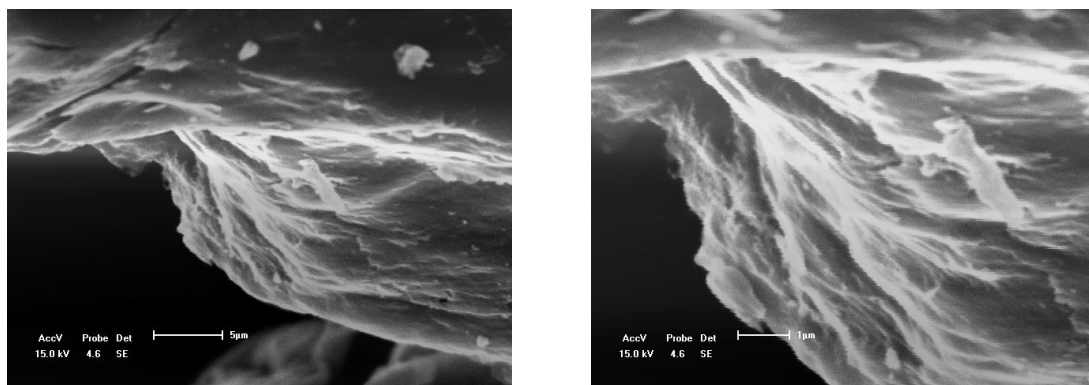


图 3-4 天然石墨的扫描电镜照片(a, b)
Fig.3-4 SEM images of natural graphite (a and b)

石墨烯是由氧化-还原法制备得到的, 其原料为天然鳞片石墨, 图 3-4 为天然石墨扫描电镜。如图 3-4 所示, 由图中可以看出, 本实验所采用天然石墨具有平面粒径尺寸, 且尺寸较为均一, 由扫描电子显微镜可以清晰看到鳞片状的石墨片层 (图 3-4b)。石墨是碳质元素结晶矿物, 由碳六元环经 sp_2 杂化成片, 又经 π 键连接形成块状物质。由于具有特别的片层结构, 以及优异的化学稳定性, 石墨材料成为储能器件, 特别是超级电容器电极材料的良好选择。石墨的各向异性使得它具有多方面的可塑性, 可以通过不同角度和方法将石墨材料进行改良和修饰, 以迎合超级电容器电极材料的需求。



(a)



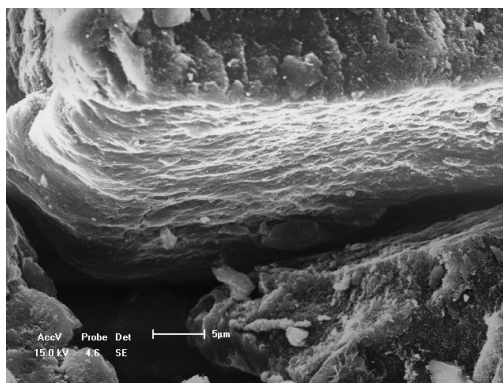
(b)

(c)

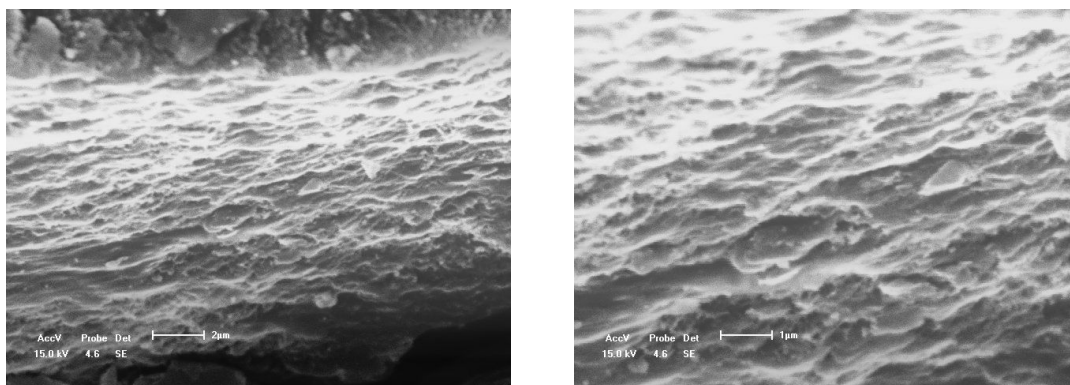
图 3-5 1:2 下石墨烯的扫描电镜照片

Fig.3-5 SEM images of the ratio of 1:2 for graphene

因为还原剂抗坏血酸的不同,虽然得到的氧化石墨相同,但是在还原的过程中,加入不同量的抗坏血酸对于还原效果有不同的影响。制得的石墨烯显微组织会出现不同,片层的厚度,层数使其形貌不同,最终制备的石墨烯都会对电容性能产生影响。图 3-5 所示为当温度为 80 摄氏度时,氧化石墨与还原剂抗坏血酸的比例为 1:2 时,(a)为 2000 倍率,(b)为 5000 倍率,(c)为 10000 倍率下的石墨烯扫描电镜的显微组织。由图 3-5 可以看出,第一次加入还原剂抗坏血酸后,出现层状结构,每个片层结构较厚,层与层之间距离小。



(a)



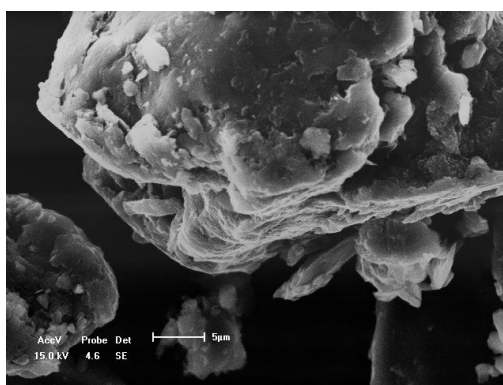
(b)

(c)

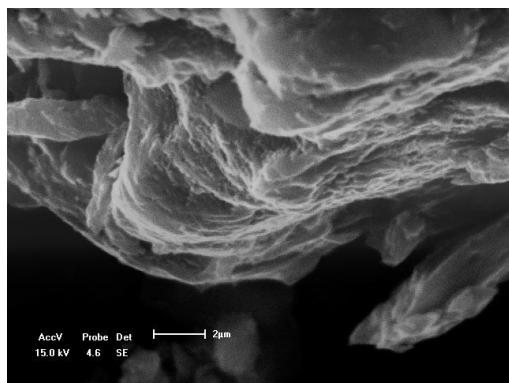
图 3-6 1:5 下石墨烯的扫描电镜照片

Fig.3-6 SEM images of the ratio of 1:5 for graphene

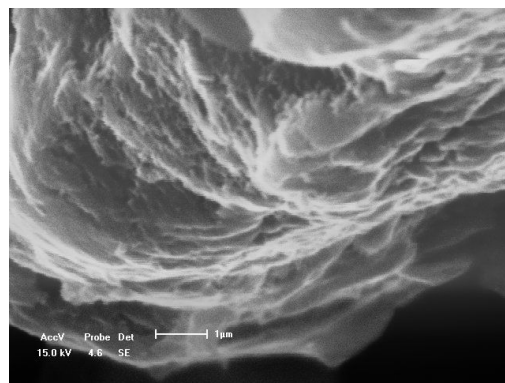
图 3-6 所示为当温度为 80 摄氏度时, 氧化石墨与还原剂抗坏血酸质量的比例为 1:5, (a) 为 2000 倍率, (b)为 5000 倍率, (c)为 10000 倍率下的石墨烯扫描电镜的显微组织。从图 3-6 可以看出随着还原剂抗坏血酸用量的增加片层变多, 并且层的厚度变小, 还原效果较好。



(a)



(b)

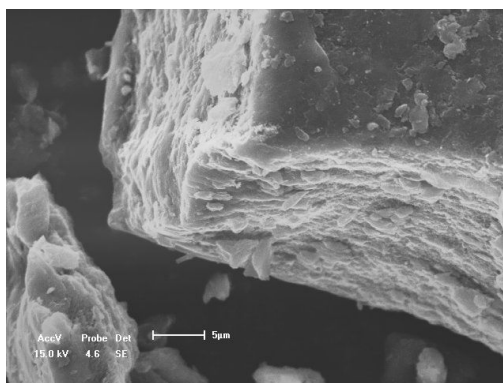


(c)

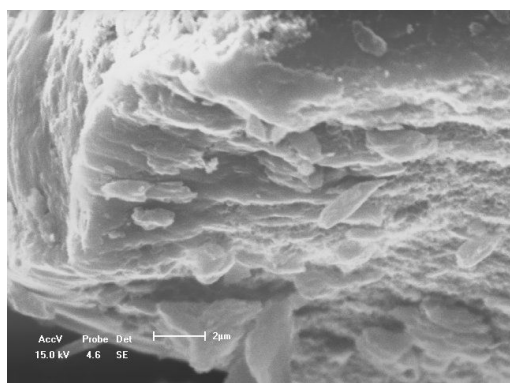
图 3-7 1:2 下石墨烯的扫描电镜照片

Fig.3-7 SEM images of the ratio of 1:10 for graphene

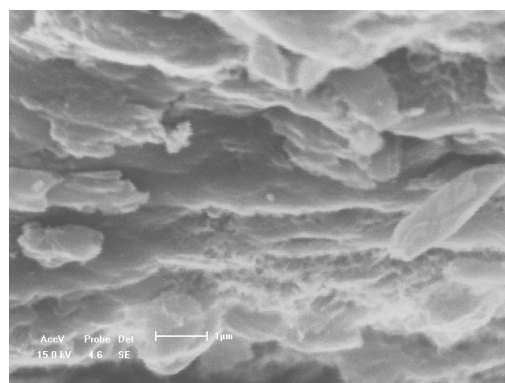
图 3-7 所示为当温度为 80 摄氏度时,氧化石墨与还原剂抗坏血酸的比例为 1:10 时,(a) 为 2000 倍率,(b)为 5000 倍率,(c)为 10000 倍率下的石墨烯扫描电镜的显微组织。当一直加大还原剂的质量比例为 1:10 时,层与层之间缝隙更大,片层之间距离增大,层状组织变得更薄,还原效果佳。



(a)



(b)



(c)

图 3-8 1:15 下石墨烯的扫描电镜照片

Fig.3-8 SEM images of the ratio of 1:15 for graphene

图 3-8 所示为当温度为 80 摄氏度时,氧化石墨与还原剂抗坏血酸的比例为 1:15 时(a) 为 2000 倍率,(b)为 5000 倍率,(c)为 10000 倍率下的石墨烯扫描电镜的显微组织。在还原剂抗坏血酸的作用下,氧化石墨被还原,前两组得知随着还原剂的用量的增大,还原效果越好,但当抗坏血酸用量加至 1:15 时发现片层没有变薄,反而片层加厚,片层分离不明显。还原效果一般。

从图 3-5、3-6、3-7、3-8 中可以观察到所制备的样品显微组织表面均存在不同程度的褶皱折叠。石墨烯的表面本身就不是完全平整的, 为了维持其热稳定性, 会降低体系的自由能, 从而表面会出现一定高度的波浪起伏的褶皱, 试验制得的石墨烯显微组织图可以看到, 在 80℃时抗坏血酸与氧化石墨的比例为 1:1 时的石墨烯出现片层结构, 层与层之间有一定的褶皱, 但是增加抗坏血酸的用量, 当还原剂与氧化石墨的比例为 1:10 时的石墨烯的表面形貌相对平滑, 层与层距离加大。也就是说比例为 1:10 的石墨烯表面的褶皱程度相对其他加入量的石墨烯表面的褶皱程度要小, 所以加入的比例为 1:10 的用量的石墨烯的层数要比其他添加量所得到的石墨烯层数少, 还原效果好。继续加大还原剂的用量时, 还原效果又不佳, 层的厚度又加大。

3.1.3 电容性能分析

将做好的极片进行测试, 以氧化石墨与抗坏血酸质量比例为 1:2 为例, 通过公式(3-9)和(3-10)可计算出多孔石墨的比电容 C_s 。

$$C_f = 3.6Q / \Delta U \quad (3-9)$$

$$C_s = 2C_f / M_c \quad (3-10)$$

式中: C_f —电容器电容, $F \cdot g^{-1}$;

Q —放电电量, $mA \cdot h$;

ΔU —放电过程电压变化值, $F \cdot g^{-1}$;

C_s —比电容, $F \cdot g^{-1}$;

M_c —单电极中样品的质量, g 。

如图 3-11 所示, 为氧化石墨与抗坏血酸质量比例为 1:2 时测试石墨烯电容性能得到的数值, 表 3-12 所示为 80℃氧化石墨与抗坏血酸不同比例下的比电容数值:

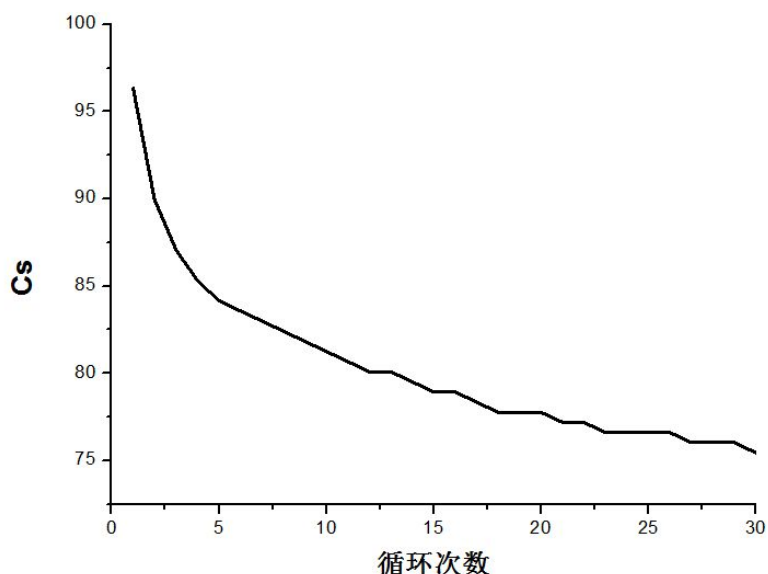


图 3-11 1:2 石墨烯电性能数据

Fig.3-11 Electrical performance datas of the ratio of 1:2 for graphene

石墨烯自身具有很高的理论比表面积，并且具有优异的导电性能，选择其作为双电层电容器电极材料。并且将石墨烯作为制备中的活性物质，以聚偏氟乙烯(PVDF)为粘结剂，以制定电极制备工艺。从表 3-12 中可以看到比电容 C_s 为 $96.350\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ ，并且在以后的循环过程中比电容在慢慢下降,说明电容性一般。对比循环充放电发现，在采用的 0.1Ag^{-1} 的电流密度下，对制作的四个电极进行恒流充放电测试，由表 3-12 可以得出，在还原剂与氧化石墨比例为 1:10 时比电容最高，石墨烯在实验中充当了导电剂，说明了石墨烯良好的导电性能，且标准的石墨烯自身特有的薄层二维结构为制备的石墨电极提供了更好的导电网络，并且降低了界面接触电阻，另一方面也使制备石墨烯电极简易方便。

不同还原剂与氧化石墨的用量使其电容性能效果不同，在 0.1Ag^{-1} 电流密度下，1:2、1:5 和 1:10,1:15 电极所产生的电容量分别为 96.350F g^{-1} ， 104.465F g^{-1} 和 105.127F g^{-1} ， 103.963F g^{-1} 。1:10 的电极具有相对较高的电容值，这与电极材料的表面性征十分相关且规律一致。这说明石墨烯产生的堆垛和大量缺陷有利于电容器双电层行为的提高。在 30 个循环以后电容稍微衰减，说明极片具有良好的循环稳定性。

表 3-12 不同比例下的电性能数据

Fig.3-12 Electrical performance data under different proportions

比例	1:2	1:5	1:10	1:15
比电容 ($F g^{-1}$)	96.350	104.465	105.127	103.963

因此,从表 3-12 可知,1:2、1:5 和 1:10、1:15 电极所产生的电容量分别为 $96.350F g^{-1}$, $104.465F g^{-1}$ 和 $105.127 F g^{-1}$, $103.963F g^{-1}$ 。1:2 的电极具有在这些数据中具有相对低的电容保持率,这是由于石墨材料在制备过程中的没有被完全氧化和剥离,这样使得电极表面受到了封闭,这样使得被压实的制备的石墨片可能阻碍了过程中电解液离子浸入和流动到其间,使得电极的电化学性能没那么优良。还原剂与氧化石墨比例为 1:2 的用量时,石墨的片层会有表面上面留有的含氧官能团,其会影响石墨的电容性能,使得石墨的电容值发生不稳定的变化。这样的效果是由于石墨样品具有的含氧官能团含有之前没有的不可逆赝电容,在循环的过程中,赝电容在不断的被消耗,这就导致了会有一定的电容降产生。

3.2 不同温度对石墨烯制备及电容性能分析

3.2.1 石墨烯的 XRD 分析

如图 3-13 所示为在不同温度下氧化石墨与抗坏血酸质量比例为 1:10 时 X 射线衍射图谱:

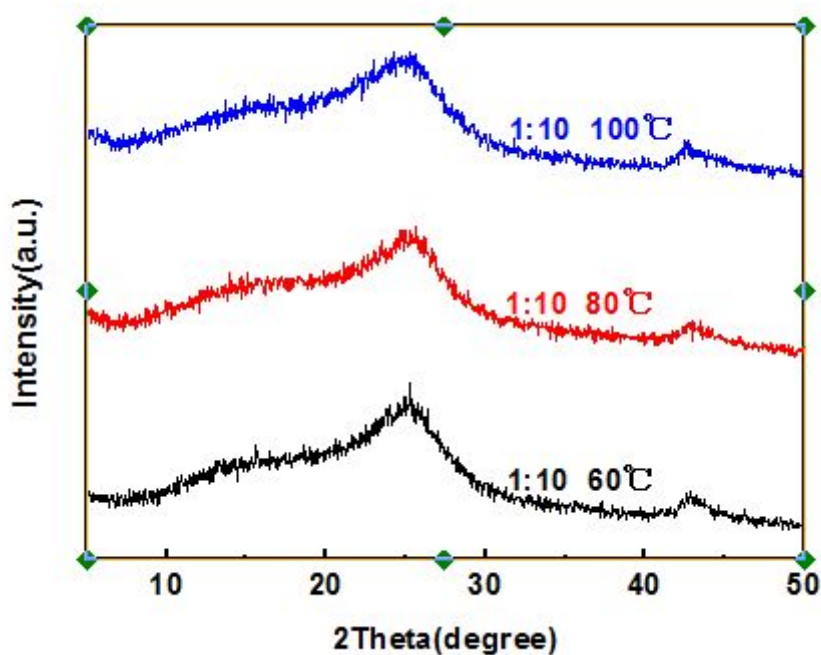


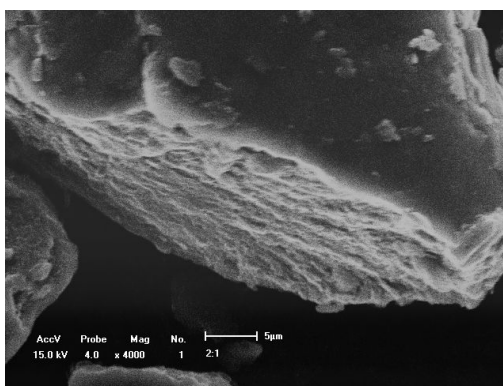
图 3-13 在不同温度下相同抗坏血酸用量的 X 射线衍射图谱

Fig.3-13 Ascorbic acid at different temperatures the same amount of X-ray diffraction

从图 3-13 中可以分析在 25° 的位置出现了比较明显的石墨化衍射峰,这说明所制得的样品有着石墨化的结构。这个衍射峰是晶面 (002) 的衍射峰。理想的石墨的 (002) 晶面的衍射峰在 26° , 比图中所检测到的衍射峰的位置偏大,说明还原制得的石墨烯中含氧官能团在制备中并未完全除去,还有部分残留在碳层之中。与此同时,观察到制得的石墨烯衍射峰较宽,强度较弱,这是因为得到的氧化石墨经过抗坏血酸还原后,石墨片层尺寸变得缩小,石墨烯晶体结构的完整性下降,从而使无序度增加。也就是说与天然石墨不同,还原制得的石墨烯有着薄层的结构。从图中可以看到 80°C 下在 25.54° 出现了希望看到的明显的石墨化衍射峰,这说明样品有着石墨化的结构,氧化效果较好。 25.54° 的衍射峰是石墨烯晶面 (002) 的衍射峰。天然石墨的 (002) 晶面的标准衍射峰在 26° , 但与 60°C 与 100°C 下制得的石墨烯相比, 60°C 和 100°C 峰值较大,分别在说明还原不彻底还原制得的石墨烯中的含氧官能团更少,还原的更加彻底。与此同时,可以观察到这个衍射峰较宽,强度较弱,而且强度要比其他温度还原制得的石墨烯的弱很多,这说明 80°C 下还原制得的石墨烯比其他温度下还原制得的石墨烯有着更薄的薄层结构。

在相同用量还原剂抗坏血酸的作用下,不同的还原温度会对氧化石墨的还原效果产生一定的影响。温度越高或越低,都会影响还原效果,使氧化石墨的还原效果不好。 80° 下的氧化石墨还原最彻底,效果最好。

3.2.2 显微组织及分析



(a)

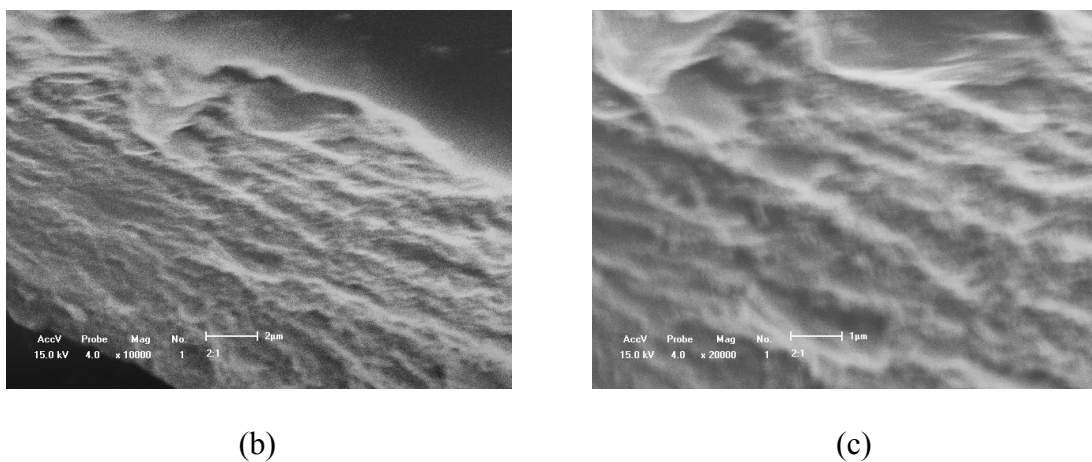
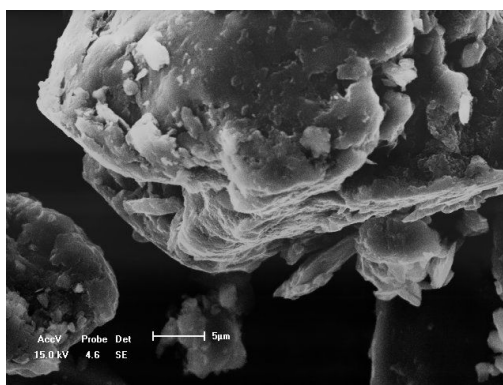


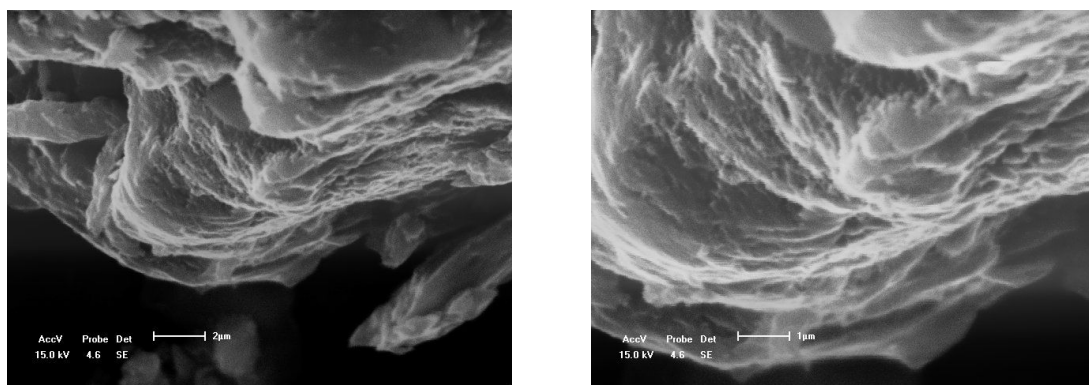
图 3-14 60°C下石墨烯的扫描电镜照片

Fig.3-14 SEM images of graphene under 60

如图 3-14 所示, 为当还原剂抗坏血酸与氧化石墨的比例为 1:10 时, 温度为 60°C, (a)为 2000 倍率, (b)为 5000 倍率, (c)为 10000 倍率下的石墨烯扫描电镜的显微组织。



(a)



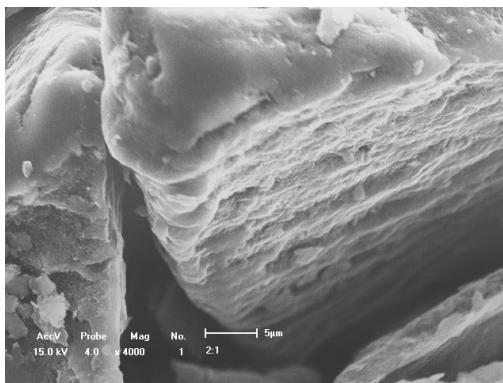
(b)

(c)

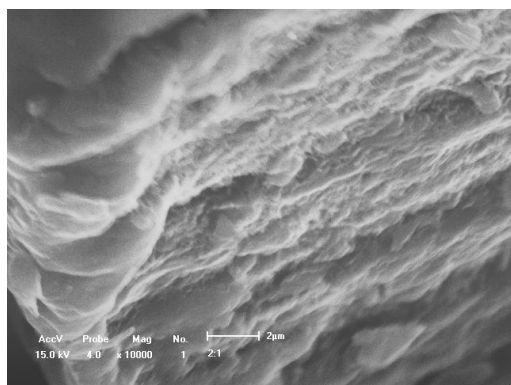
图 3-15 80°C下石墨烯的扫描电镜照片

Fig.3-15 SEM images of graphene under 80°C

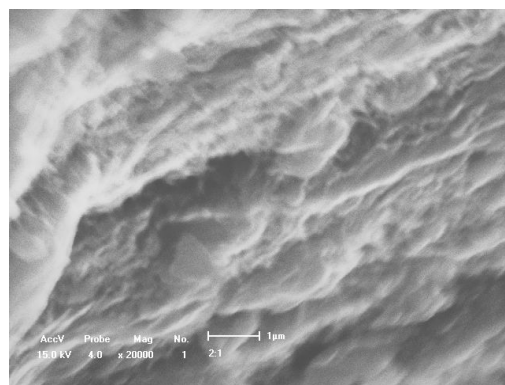
如图 3-15 所示为当还原剂抗坏血酸与氧化石墨的比例为 1:10 时, 温度为 80℃, (a)为 2000 倍率, (b)为 5000 倍率, (c)为 10000 倍率下的石墨烯扫描电镜的显微组织。



(a)



(b)



(c)

图 3-16 100℃下石墨烯的扫描电镜照片
Fig.3-16 SEM images of graphene under 100℃

如图 3-16 所示为当还原剂抗坏血酸与氧化石墨的比例为 1:10 时, 温度为 100℃, (a)为 2000 倍率, (b)为 5000 倍率, (c)为 10000 倍率下的石墨烯扫描电镜的显微组织。

从图 3-14、3-15、3-16 中可以观察到所制备的样品显微组织表面均存在不同程度的褶皱折叠, 这就会有片层出现。石墨烯的表面本身就不是完全平整的, 为了维持其热稳定性, 会降低体系的自由能, 从而表面会出现一定高度的波浪起伏的褶皱, 褶皱程度会随着石墨烯层数的增加越来越大, 试验制得的石墨烯显微组织图可以看到, 在 80℃时的石墨烯的表面形貌相对平滑整洁一点, 片层较薄。但是在 60℃和 100℃时的石墨烯相对来说片层较厚, 层与层之间距离小。也就是说温度为 80℃的石墨烯表面的褶皱程度相对其他温度的石墨烯

表面的褶皱程度较佳, 所以 80℃ 的石墨烯的层数要比其他添加量所得到的石墨烯层数少, 还原效果好。

3.2.3 电容性能分析

当还原剂与氧化石墨为 1:10 时, 不同的温度会对石墨烯的电容量产生一定的影响。不同温度下, 氧化石墨的还原效果不同, 片层厚度的不同会对其电容性能产生影响。通过公式 (3-9) 和 (3-10) 可计算出多孔石墨的比电容 C_s 。

如表 3-17 所示为不同温度下的电容量。

表 3-17 不同温度下的电容量

Table 3-10 capacity at different temperatures

温度	60℃	80℃	100℃
电容量 (F g ⁻¹)	80.705	105.127	90.349

石墨烯自身具有很高的理论比表面积, 并且具有优异的导电性能, 选择其作为双电层电容器电极材料。并且将石墨烯作为制备中的活性物质, 以聚偏氟乙烯(PVDF)为粘结剂, 以制定电极制备工艺。不同温度使其电容性能效果不同, 在 0.1Ag⁻¹ 电流密度下, 60℃、80℃、100℃ 电极所产生的电容量分别为 80.705 F g⁻¹, 105.127F g⁻¹ 和 90.349Fg⁻¹。80℃ 的电极具有相对较高的电容值, 这与电极材料的比表面积十分相关且规律一致。这说明石墨烯产生的堆垛和大量缺陷有利于电容器双电层行为的提高。石墨烯作为一般使用的电极材料在长循环的周期中自身显示了良好的稳定储能效果。在一般实验中衡量超级电容器的电极材料其最终的电化学性能, 对于制备的石墨烯这种类似片层状的材料, 其比表面积大多数情况是由于片层之间会有曝露在外界的表面, 所以其结构也更加适合别的具有大分子组织的有机电解液离子的浸入与流动。

在 0.1Ag⁻¹ 电流密度下, 60℃、80℃、100℃ 电极所产生的电容量分别为 80.705 F g⁻¹, 105.127 F g⁻¹ 和 90.349Fg⁻¹。60℃ 下的电极具有在这些数据中具有相对低的电容保持率, 这是由于石墨材料在制备过程中的没有被完全氧化和剥离, 这样使得电极表面受到了封闭, 这样使得被压实的制备的石墨片可能阻碍了过程中电解液离子浸入和流动到其间, 使得电极的电化学性能没那么优良。当温度控制在 60℃ 和 100℃ 时, 石墨的片层会有表面上面留有的含氧官能团, 其会影响石墨的电容性能, 使得石墨的电容值发生不稳定的变化。这样的效果是由于石墨样品具有的含氧官能团含有之前没有的不可逆赝电容, 在循环的过

程中, 电容在不断的被消耗, 这就导致了会有一定的电容降产生。

4. 结论

1) 通过 SEM 观察到在80℃下还原剂抗坏血酸与氧化石墨比例为1:10时还原得到的石墨烯的层数少, 还原效果最佳。石墨烯的表面本身就不是完全平整的, 为了维持其热稳定性, 会降低体系的自由能, 从而表面会出现一定高度的波浪起伏的褶皱, 褶皱程度会随着石墨烯层数的减小越来越小。

2) 通过 X 射线衍射分析, 得到在80℃以及还原剂抗坏血酸与氧化石墨质量比例为1:10时还原效果最好, 这与 SEM 的观察结果相符; 石墨烯还原情况更好, 含氧官能团去除的更加彻底, 在缺陷、无序性、结晶等方面都比其他温度和还原剂的用量还原制得的石墨烯好。观察到制得的石墨烯衍射峰较宽, 强度较弱, 这是因为得到的氧化石墨经过抗坏血酸还原后, 石墨片层尺寸变得缩小, 石墨烯晶体结构的完整性下降, 从而使无序度增加。也就是说与天然石墨不同, 还原制得的石墨烯有着薄层的结构。

3) 不同还原剂与氧化石墨的用量使其电容性能效果不同, 对于制备的石墨烯这种类似片层状的材料, 其比表面积大多数情况是由于片层之间会有曝露在外界的表面, 所以其结构也更加适合别的具有大分子组织的有机电解液离子的浸入与流动。石墨烯作为一般使用的电极材料在长循环的周期中自身显示了良好的稳定储能效果。测试电容性能表明在80℃氧化石墨与还原剂质量比例为1:10时还原效果最佳。

致谢

本文从刚开始的选题、论文的写作过程、到最后定稿，我都得到指导老师杨芳老师的悉心教导。杨老师一直贯彻认真负责的态度，严格要求我们，这样能够使我们毕业后在继续学习中得到经验，同时非常感谢负责其他实验室相关设备的老师，当我们需要仪器时，他们总会尽快，尽最大可能让我们使用。此外，还得感谢同组学生的热情帮助，做实验以及写论文遇到困难的时候，他们总会无私地给予帮助。多次询问研究进程，并为我指点迷津，帮助我开拓研究思路，严格把关，循循善诱，不仅在学习和工作上提供了一切便利条件，使我的科研和工作能力得到了良好的锻炼。

感谢在课题研究过程中，得到了实验室的庄伟彬老师、迟长志老师等的帮助和指导，在此表示衷心的感谢。另外，还要感谢学哥、学姐们对我的关心与支持，感谢各位老师在学习期间对我的严格要求，同时也要感谢身边每一位同学的热心帮助。不论今后身在何处，导师的培育之恩将铭记不忘。在此，谨向老师致以诚挚的谢意和崇高的敬意！

最后，我以十分崇敬的心情对参加论文评审和答辩的各位老师表示深深的感谢，感谢在百忙之中抽出时间为我评阅论文的各位老师。

参考文献

- [1] Maher B. 超级电容器简介[J]. 今日电子, 2006, (1).
- [2] 汪形艳, 王先友, 黄伟国等. 超级电容器电极材料研究[J]. 电池, 2004, 34:192~193.
- [3] 徐秀娟, 秦金贵, 李振等. 石墨烯研究进展[J]. 化学进展, 2009, (12):2559~2567.
- [4] 马文石, 周俊文, 程顺喜等. 石墨烯的制备与表征[J]. 高校化学工程学报, 2010, 24:719~722.
- [5] 吴江滨. 2010 年度诺贝尔物理学奖:有关二维石墨烯材料的开创性实验[J]. 物理, 2010, (11):2-3.
- [6] 吴洪鹏. 石墨烯的制备及在超级电容器中的应用[D]. 北京交通大学, 2012.
- [7] 贾旭平. 加州大学开发出新型石墨烯超级电容器[J]. 电源技术, 2014, 38(7):1197~1198.
- [8] 李彩霞. 石墨烯及其组装材料的制备与表征[D]. 华东师范大学, 2013.
- [9] 李一恒. 石墨烯初探之一——石墨烯及其机械剥离法制备[J]. 化学工程与装备, 2014, (10).
- [10] 陆东梅, 杨瑞霞, 孙信华等. 石墨烯的 SiC 外延生长及应用[J]. 半导体技术, 2012, (9).
- [11] 陈瑞灿, 王海燕, 韩永刚等. 氧化还原法制备石墨烯及其表征[J]. 材料导报, 2012,26(12):114~117.
- [12] Liu Y, Yuan G, Jiang Z, et al. Solvothermal synthesis of graphene nanosheets as the electrode materials for supercapacitors[J]. Ionics, 2015, 21(3):801-808.
- [13] Tung N T, Khai T V, Jeon M, et al. Preparation and characterization of nanocomposite based on polyaniline and graphenenanosheets[J]. Macromolecular Research, 2011, 19(2):203-208.
- [14] 龙吟, 陶呈安, 夏林等. 改进型 Hummers 法制备石墨烯及其表征[C]. //中国化学会学术年会.2012.
- [15] 苏育志, 刘成波, 张瑞芬等. 氧化石墨的合成及其结构研究[J]. 广州师院学报: 自然科学版, 2000, (3):55~59.
- [16] M G, K N, K T, et al. Flame atomic absorption spectrometric determination of copper, zinc and manganese after solid-phase extraction using 2,6-dichlorophenyl-3,3-bis(indolyl)methane loaded on Amberlite XAD-16[J]. Food and Chemical Toxicology, 2010, 48(3):891~897.
- [17] 潘宁, 金永东, 夏传琴等. 热还原法制备石墨烯及其表征[C]. //中国核科学技术进展报告——中国核学会学术年会. 2011.
- [18] 杨文强, 吕生华. 还原法制备石墨烯的研究进展及发展趋势[J]. 应用化工, 2014, (9):1705~1708.
- [19] Zhang L, Liang J, Huang Y, et al. Size-controlled synthesis of graphene oxide sheets on a large scale using chemical exfoliation[J]. Carbon, 2009, 47(14):3365~3368.
- [20] 李保庆. 改性石墨烯的制备及其氢气吸附性能的研究[D]. 华南理工大学, 2012.
- [21] 盛凯旋, 徐宇曦, 李春, 等. 化学还原氧化石墨烯制备高性能石墨烯自组装水凝胶(英文)[J]. 新型炭材料, 2011, (1):9~15.
- [22] 任小孟, 王源升, 何特. 石墨烯热还原程度对其电化学性能的影响[J]. 电子元件与材料, 2013, 32(1).
- [23] 张维玉, 左涛, 肖伯律等.石墨烯的制备过程及性能研究[J].兰州师范技术, 2004.22 (6) .354.
- [24] 李伟, 李沛勇.石墨烯在复合材料组织与性能的影响[J]. 航空材料学报, 2006 年 4 月 第 26 卷第 2 期第 12~15 页.
- [25] 张维玉, 左涛, 肖伯律等.石墨烯的可控制备后处理及其电化学电容性能研究[J].应用化工, 2004.22 (6) .354.
- [26] 李丽霞. 有序介孔碳及其复合物的合成及应用研究.材料导报[J], 2012,26(12):114~117.
- [27] 郭鹏. 石墨烯的制备、组装及应用研究[J]. 2014, (10).

- [28] 周继升. 炭/过渡金属氧化物复合纳米结构的设计及其储锂性能研究[J]. 化学工程与装备, 2014, (10).
- [29] 赵生娜. 球磨对石墨烯纳米片形态及电容性能影响研究[J]. 高校化学工程学报, 2010, 24:719~722.
- [30] 郭魁. 球磨法对石墨烯纳米片的电化学性能影响研究[J]. 电源技术, 2014, 38(7):1197~1198.

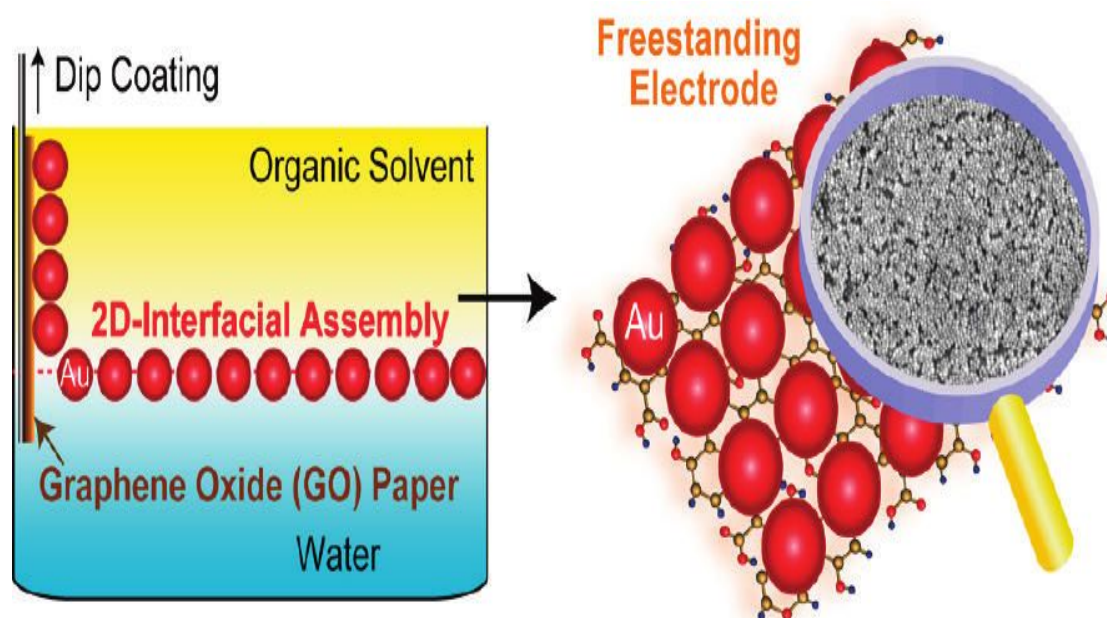
附录 A

2D涂层石墨研究-组装电纳米粒子朝高性能柔性电极模块化方法发展:

摘要

电极的发展是由于对现代电子, 便携式医疗产品, 以及紧凑日益增加的需求相当大的电流的兴趣。我们提出一个模块化的方法来通过整合结构2D组件纳米粒子具有独立的石墨烯纸制造高性能柔性电极。我们已经表明, 金纳米颗粒的2D阵列在油 - 水界面可以被转移上独立的石墨烯氧化物纸, 从而导致对石墨烯氧化物纸加载均匀尺寸的密集金纳米颗粒的单层。一个主要的发现是, 该杆组件电化学还原的石墨烯氧化物纸还原石墨烯的有序结构和电子传输特性, 并且产生了强大的和生物相容的独立电极以优异的电活动, 已表现为灵敏的和选择性的检测两个模型分析物: 葡萄糖和过氧化氢 (H_2O_2) 通过活细胞分泌的。这种方法加上在纳米晶体的合成和表面工程的最新进展的模块化性质开辟了新的可能性, 系统地研究的催化性能对结构参数和纳米晶体的化学组成的依赖性。

关键字: 柔性电极; 石墨烯; 自组装; 纳米晶体; 电催化; 生物传感器



在这篇文章中, 我们通过整合结构2D组件电的报告模块化的进近, 以制造高性能柔性电极用纳米石墨烯独立纸。挠性电极的发展是由于需求不断增加相当大的电流感兴趣的话题为现代电子, 便携式医疗产品, 和紧凑能量装置。混合电极与纳米功能锚定, 以及催化

在碳基材正在紧张研究的传感，能源应用广谱转换和存储。在这些大家族的碳材料，石墨烯，由单层SP²-的杂交碳原子，已经成为一个新一类的配套支架的，因为独特的纳米晶体集合结构和电子性质如的表面积，化学惰性，和优异的电导率。石墨烯纳米晶和纳米复合材料显示增强的电子传输和改进的催化和光活动收获。对于特别重要的意义采用柔性电极，单个的石墨烯薄片最近已经组装成各种形式的独立状具有优良的机械强度，结构的均匀性的结构，和导电性。越来越多的证据表明，灵活地控制的大小，形态，程度装货，并且在纳米晶体的分布基板是用于优化电极的性能的关键。例如，在电应用中，它非常希望加载单分散纳米晶体均匀高密度实现大活跃的表面区域。要在石墨烯衬底锚，纳米晶体目前要么原位合成石墨烯的存在或吸附在石墨烯从它们的胶体分散体。石墨烯衬底或连接的有机介质中的官能团可通过非共价相互作用促进。

然而，在原位合成的纳米晶体通常不允许剪裁的尺寸和纳米晶体的形态和物理吸附往往引起低负荷和在衬底上的纳米晶体的聚集。由几组，包括我们最近的报告表明，纳米颗粒与合理设计的表面涂层有一种倾向，积累在两种不混溶液体，热力学由总自由能的减少。

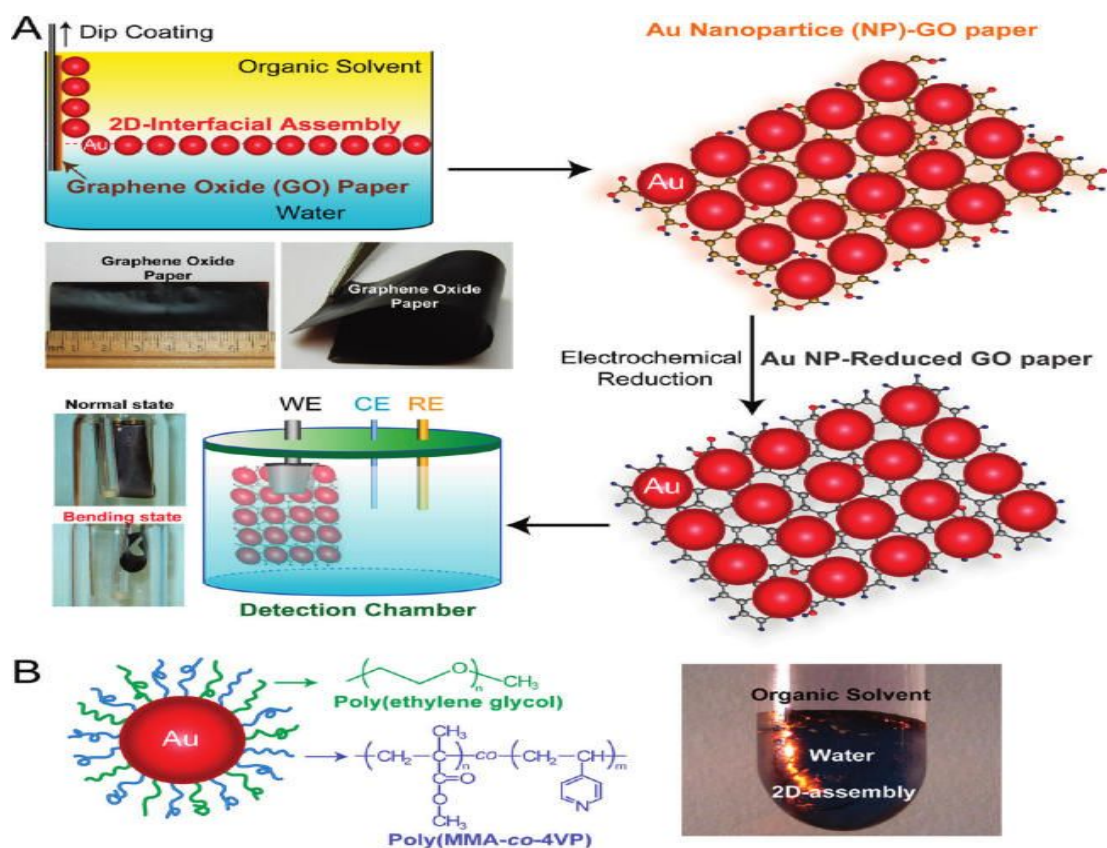


图1.从黄金纳米粒子和石墨烯氧化物纸的2D组装独立混合电极的制造.示意图。

在概念证明的研究中，我们已经证实，使用2D阵列金纳米颗粒在油-水接口和独立的石

石墨烯氧化物 (GO) 纸作为杂交电极可以有效地解决在现有的方法中遇到的上述问题的模块化构件的, 对导致的密集单层包装金纳米粒子对石墨烯氧化物纸装入统一的尺寸。一个有趣的发现是, 通过蒸发辅助装配在GO纸, 建成从剥离GO纳米片的亲水性, 是用于2D阵列的基板上的成功转移通过浸涂关键。与金纳米颗粒和GO纸的聚合物涂层之间的非共价相互作用也有助于在两个部件之间的鲁棒连接。更重要的是, 我们的结果表明, 电化学还原的石墨烯氧化物纸还原石墨烯的有序结构和电子传输性能, 并引起生物相容独立电极以优异的电活动, 已表现为灵敏的和选择性的检测两个模型分析物: 葡萄糖和过氧化氢 (H_2O_2) 通过活细胞分泌的。与所述控制电极如降低GO (RGO) 纸和裸金箔 (Au) 的比较, 我们的柔性电极导致大大提高电流密度和降低的超电势朝向直接电化学氧化/还原的利益电分子。和电极示出的, 即使当它被折叠灵敏度, 稳定性, 和响应率, 这是其在小型化和紧凑的设备利用率重视上是相同的表演。

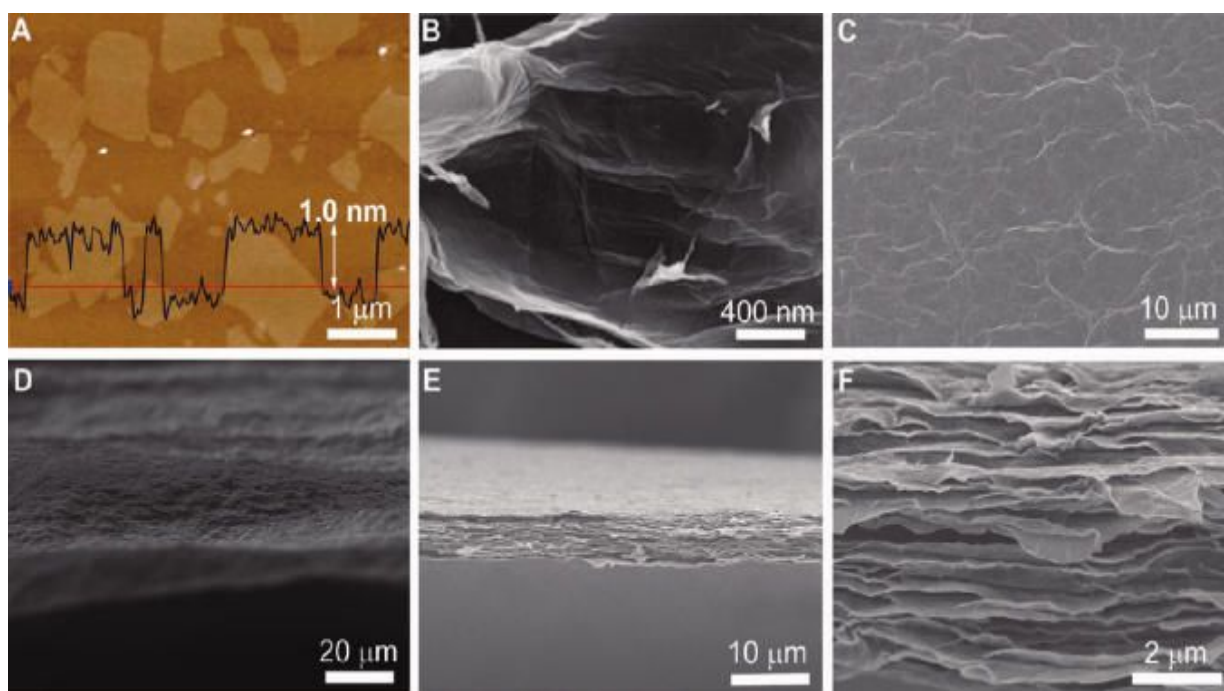


图2. 制备GO (A)、AFM GO片 (B)、最高层 (C)、倾斜 (D) 和横截面 (E, F) 的SEM。

实验部分

试剂购自 Sigma-Aldrich 获得, 除非另有规定。甲氧基 - 聚(乙二醇) 硫醇 (PEG) 与 5000 道尔顿的分子量, 从驢形目生物购自阿法埃莎得到公司氯金酸。用于电化学实验中, 工作溶液稀释储备液用磷酸盐缓冲液 (PBS) 和水制备。使用其它试剂均为分析纯。

CV, EIS 和计时实验进行了 CHI 660 电化学工作站 (CH 仪器公司)。传统的三电极

系统通过。工作电极是石墨烯纸（1 毫升 \sim 0.5 厘米），并用相同尺寸的商业光滑的 Au 箔。辅助和参比电极为铂丝和银/氯化银，分别。上获得的扫描电镜仪（JSM-6700F，日本）的扫描电子显微镜图像。原子力显微镜测量在 MFP-3D 显微镜（庇护研究）进行。X 射线光电子能谱（XPS）测量在用 Kratos 轴谱仪单色铝 KR（1486.71 eV）的 X 射线辐射（15 千伏和 10 mA）的和半球形电子能量分析仪上进行。X 射线衍射（XRD）数据分别记录与使用 Cu KR 辐射（40 千伏，200 毫安）利用 Ni 滤波器的 X 射线衍射仪布鲁克 AXS D8。购入用微拉曼光谱仪（Reinshaw 拉曼范围 RM3000）在使用与波长 514.5nm 的氩离子激光器的背散射配置拉曼光谱。所有测量均在室温下进行。

合成为 14nm 的金纳米颗粒用标准柠檬酸盐还原。合成分两步涂覆有 PEG 和 PMMAVP 金纳米颗粒：首先，PEG 和原子转移自由基聚合（ATRP）引发 2,20 二硫代双[1-(2-溴-2-甲基丙酰氧基)]乙烷（DTBE）涂布在通过配体交换的纳米颗粒；第二，将涂覆的纳米颗粒被用于引发 MMA 和 4VP 单体的 ATRP。在氯仿和水的两相体系中，纳米颗粒留在氯仿。己烷（己烷/氯仿= 4:1，体积/体积）中的溶液，将混合物轻轻摇动以诱导纳米颗粒的界面组件。

石墨氧化物（GO）的合成从基于改性悍马方法合成石墨粉末。然后 GO 为剥离是由分散的超声处理 2 小时来实现。GO 纸的制备通过蒸发辅助自组装过程。在细节，GO 薄片的水分散液置于由聚四氟乙烯（PTFE）铸模。之后将水通过缓慢蒸发，在室温下完全除去，独立的 GO 纸从低表面能的 PTFE 基板上剥离，然后用于进一步的用途进行了处理。的两亲性金纳米颗粒的 2Dassembly 根据我们最近的工作准备，然后通过浸涂转印了 GO 纸的表面上。然后文件被切成小块具体尺寸为电化学还原的电极。在 0.1M PBS（pH 值= 7.0）的电化学还原的 GO 纸和 Au-GO 纸在恒定电位进行（1.5 伏相对于 Ag / AgCl 电极）。一块金箔被用来连接在 GO 纸和剪辑，以及将溶液的温度保持在 80 4 C，以加快反应速度。所有的修饰电极，小心地用重蒸水，然后在室温下干燥。

HepG2 细胞得自 ATCC（美国）获得的，并且该细胞保持在改良的最低必需培养基中，在 374 C（5%CO₂）和传代培养，每 3 天。由活细胞检测 H₂O₂ 的分泌，所述细胞生长于 24 孔板，以 80%的汇合，和一个常规的三电极系统，所述石墨烯纸（1 毫升 \sim 0.5 厘米）作为工作电极为通过电化学实验（如图 1）。使用试剂盒-8（CCK-8）测定在 96 孔 plate.One 一块金 - RGO 纸加入到每孔测试和培养用 HepG2 细胞标准细胞计数在 Au-RGO 纸电极的细胞毒性进行了评估为 1 \sim 4 小时。此后，CCK-8 溶液加入到每个测试孔中，每孔在 450nm 处的吸光度用酶标仪后 4 小时温育测定。基于样品的并到所述控制单元的吸光度的比，以

百分比表示的细胞活力进行了计算。

H.D.感谢南阳助理教授的财政支持计划。这项工作是由 ACRF 赠款 (ARC25/08) 从教育部 (新加坡) 到 RX 部分支持。

支持信息可用: 其他人物如文中所述。通过互联网在 <http://pubs.acs.org> 这种材料是免费提供的。

结果与讨论

准备和独立式混合电极的表征。如图1所示, 模块化方案朝向混合电极有三个关键步骤。首先, 进入造纸和黄金纳米粒子的2D组装单独优化。其次, 2D-组件被转印在GO纸张固定通过浸涂在固体基质上。第三, 在GO纸涂布了2D-组件金 (Au-GO纸) 被电化学还原, 得到RGO承载金纳米颗粒的紧密堆积的单层 (金 - RGO纸) 的混合电极。该独立电极提供最大的灵活性为器件封装, 它的电催化活性是用金-RGO纸为工作电极三电极系统测试以制备亲水GO纸, GO薄片的水分散体, 从石墨氧化物通过广泛超声剥离的, 被安排在由聚四氟乙烯 (PTFE) 铸模。之后将水通过缓慢蒸发, 在室温下完全除去, 独立的GO纸可以很容易地从低表面能的PTFE基板剥离。在原子力显微镜的高度轮廓 (AFM) 图像 (图2A) 表明在GO纳米片的厚度 (~1.0 nm) 为非常接近单层石墨烯, 表明氧化石墨几乎完全剥落。在扫描电子显微镜下干燥石墨纳米片的皱特征 (SEM) 图像 (图2B) 是表示石墨烯SEM观察的灵活性 (图2C·F) 示出了在GO纸具有光滑的表面和均匀的厚度 (~8微米) 的整个横截面, 和堆叠的石墨烯薄片的层状结构是清晰可辨。在GO纸张的尺寸可以通过选择不同大小的铸件自由调节模具中, 纸张的厚度, 也可以在1~30微米的范围内通过使用不同体积的GO色散量身定做。金纳米晶体的二维阵列是由涂有聚 (乙二醇) 混合聚合物刷14纳米的纳米晶体 (PEG) 和甲基丙烯酸甲酯和4-乙烯基吡啶 (PMMAVP) (图1B) 的共聚物形成。混合聚合物刷接枝上通过串联的粒子“嫁接”, 并且我们开发在水和氯仿的混合物反应“从主链接枝”, 金纳米颗粒 (金@ PEG / PMMAVP) 优先留下来, 因为疏水PMMAVP刷在氯仿中的溶解性良好的在有机相中。正如我们以前已经证实, 36加入己烷, 这是一种非溶剂为聚乙二醇和PMMAVP, 减少与有机相的纳米粒子的亲和力, 并引发其自组装在油-水界面形成亲-堆积单层。界面组件, 表现出黄金色的反射率 (图1B), 由于纳米粒子在接近强耦合电浆子。

图3显示的Au@ PEG / PMMAVP的2D-组件的SEM图像转印在GO纸张。很显然, 所述金纳米粒子形成的GO纸的表面上的紧密堆积单层, 并且该纳米颗粒涂层是整个纸张非常均

匀。我们已发现，在界面2D组件只能转移到底物是亲水性的和可润湿性通过其面下相（水）。GO纳米片具有极性官能团如羟基，环氧基，并在基面和边缘，这是在RGO大多除去羧酸。因此，有必要使用亲水GO纸代替疏水RGO纸作为转印衬底。我们也注意到的2D组装金@PEG含有20%的4-乙烯基吡啶（4VP）单体中导致更好地传递到对GO纸比由金纳米颗粒涂有含不4VP部分聚合物刷形成在PMMAVP移植物/ PMMAVP。据推测，吡啶基形成氢键与在GO纳米片的羟基和羧酸，导致金纳米颗粒和GO表面之间较强的亲和力。将所得复合电极显示出优异的长期稳定性，这是由下面讨论的计时实验证实。值得注意的是，石墨烯纸的光滑和均匀的表面出现金纳米颗粒的柔性碳基材和2D-组件的成功结构一体化必不可少的。与此相反，装上巴克纸的2D-组件碳纳米管制成的导致金纳米颗粒大概是由于巴克纸的无序网络结构的停产和部分聚合涂层（见支持信息，图S1）。

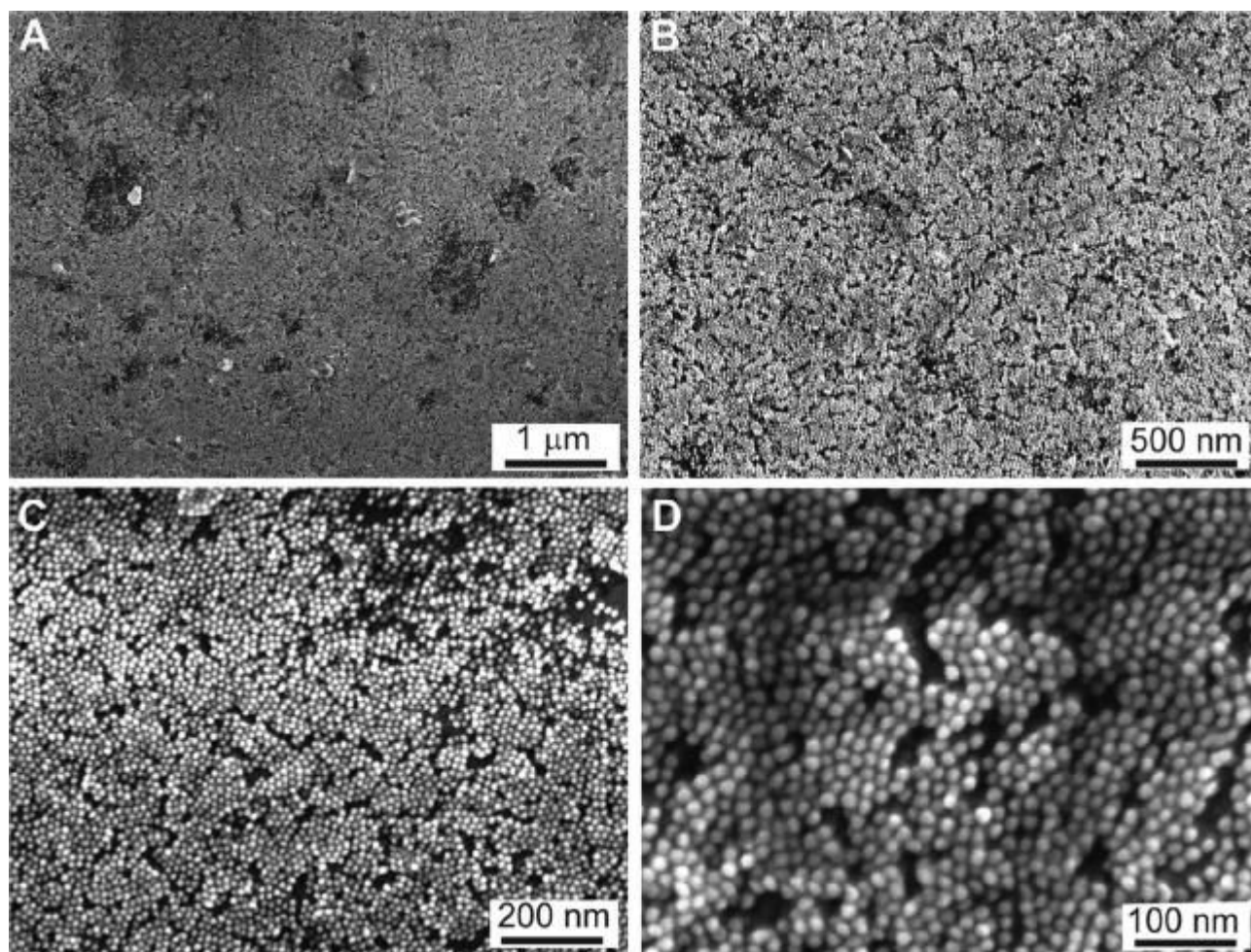


图 3. 涂覆在 GO 纸金纳米粒子的 2D-组件在不同的放大倍数的扫描电镜图。

X射线光电子能谱（XPS）被进一步用于定量分析的GO纸的减少的程度。如图4 A，GO了C1s峰显示了四种类型的碳键的存在：C C（284.5电子伏特），C O（286.6电子伏特），CDO（288.1电子伏特）和O CDO（289.3电子伏特）。其中，以C2 O相关的峰值是主要变

化和C/O原子百分比为2/1。之后的电化学还原，与C相关的峰的强度2 O大大减少，而C2 C峰成为主要峰值。的RGO纸表现出的C/O (7/1) 更高的原子比，这表明在GO纸张被成功减少到RGO纸。一个典型的GO纸试样的应力 σ 应变曲线（图4B）开始于一个矫直阶段之后是弹性变形。GO纸具有80兆帕的抗张强度和2.69%的极限拉伸应变，这是进一步提高到112.8兆帕，在RGO纸6.35%。改进的抗拉强度的RGO纸和延展性应该出现从强夹层，所述含氧基团后RGO纳米片的互动中的电化学还原被除去。我们的研究结果，可以在与以前的报告线，显示出GO和RGO纸张从执行常规柔性碳底物如石墨箔和机械强度巴基纸。

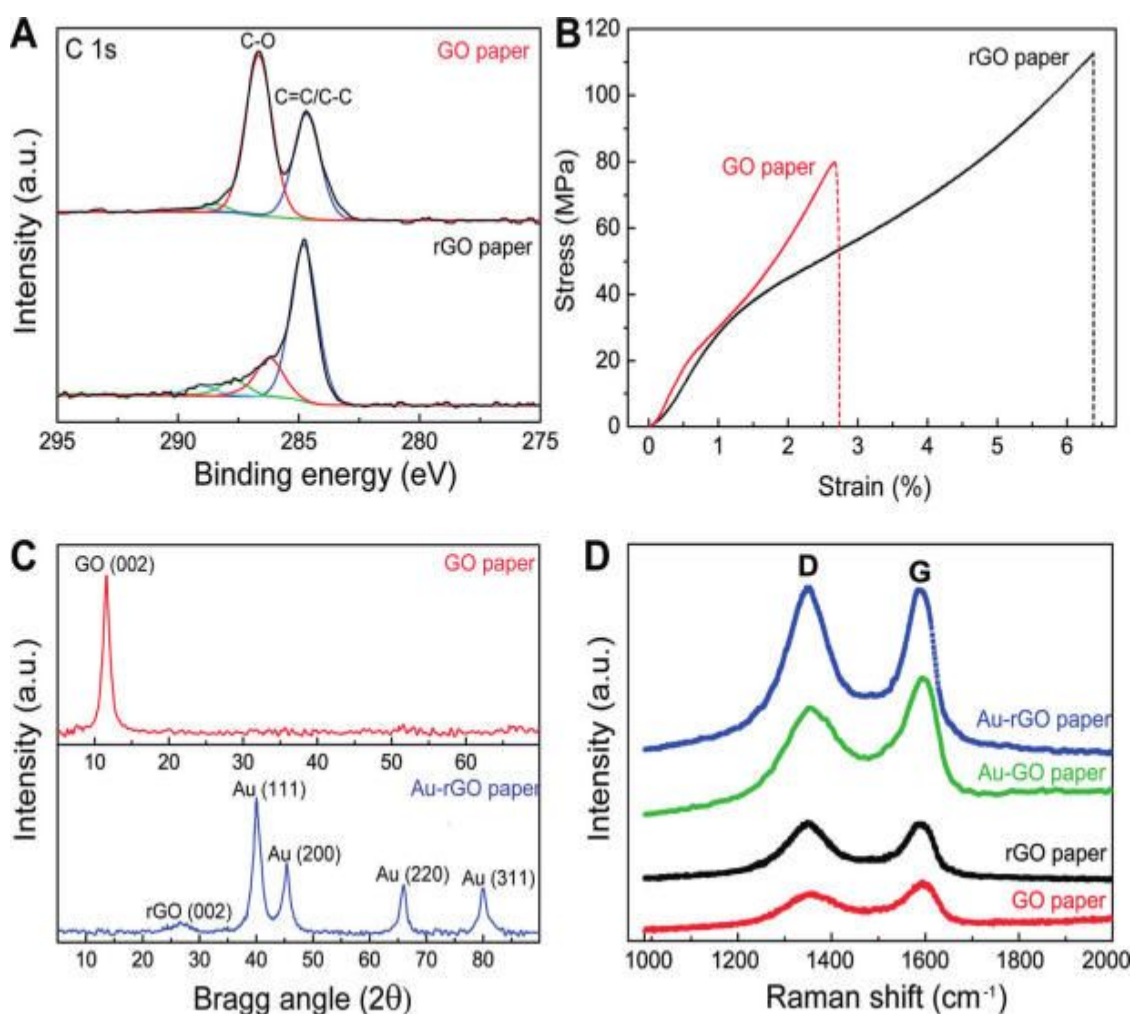


图4 (A) 的XPS曲线拟合的GO和RGO论文C1S光谱。(B) 压力GO和RGO纸应变曲线。(C) 的GO和Au-RGO论文XRD图谱。(D) 拉曼光谱的GO, RGO, 金-GO, 和Au-RGO

在GO纸和Au-RGO纸的典型X射线衍射(XRD)图谱示于图4B。窄衍射峰($2\theta=10.4$)的存在对于GO纸, 对应于约0.85纳米的层与层间距(d-间距)。GO为增加夹层起搏(>0.6纳米)是由于相邻的GO层间插层的水分子。在26.6弱宽峰在金-RGO纸对应于d间距为0.34纳米, 这表明消除对RGO结构水 sheets.45 的四个峰在和相关的(111), (200),

(220), (311) 的面心立方 (fcc) 的凹平面 (JCPDS04-0784)。对应于 (111) 面的峰值比其它更强烈, 表明 (111) 面是占主导地位的方向。拉曼测量 (图 4C) 还以确定所制备的纸状 GO, RGO, 金-GO, 和 Au-RGO 样品的微观结构。GO 纸显示两个主峰 1355 和 1595 厘米⁻¹, 对应 D 和 G 谱带, 分别。在 RGO 纸, 这两个峰保持在相同的位置。然而, 两峰的强度比 (I_D / I_G) 增加在与该对 GO 纸的比较, 证实了有序结构后电化学还原部分恢复在 RGO。一个有趣的发现是, 2D 组件纳米颗粒的涂层导致自 GO 和 RGO 拉曼信号的约 3 倍的增强。胶体金纳米颗粒和金基板的表面上小分子的表面增强拉曼散射 (SERS) 是证据充分的, 并且石墨烯的由金纳米结构的 SERS 也有报道。二维组装周边增强电磁场预计只有提高旁边组装石墨烯的一些层的拉曼信号。

考虑到本文共分千层石墨烯片, 实际增强因子应大于 3 倍, 从整个纸张检测大得多。两者合计, 具有超强的结构完整性的 Au-RGO 纸电极已被成功地制造了模块化的方法。混合电极的电催化活性。[铁 (CN)₆]^{3-/4-} 氧化还原探针先采用沿与控制电极包括 GO 纸, RGO 纸, 和裸 Au 的铜箔相同的尺寸, 并研究的 Au-RGO 纸电极的固有电化学行为类似的厚度。的不同电极的电化学阻抗谱 (EIS) 的结果总结在图 5A 中。绝缘纸 GO 巨大的展品法拉第电荷转移电阻 (RCT), 从而降低由于 SP₂ 结合石墨网络恢复到 197Ω 的 RGO 文件。有趣的是, 引入金纳米颗粒上 RGO 纸的 2D 组件导致电阻 R_{ct} 的进一步下降到 95Ω, 这是在 Au 箔仅稍微高于 (72Ω) 放大。循环伏安 (CV) 测量 (图 5B) 表明, 没有氧化还原峰上发现在 GO 纸电极, 这表明在绝缘 GO 大大抑制在电极和氧化还原物质之间在可逆单异质电子转移观察裸露金箔, RGO 和 Au-RGO 纸电极。然而, 在 Au-RGO 电极展品大大增强的峰值电流 (I_p) 和还原峰电位分离 (ΔE_p) 与其他控制电极, 指示增强电化学活动的比较。电极的活性表面区域被按照这个 i_p 与 $V_1 / 2$ 情节的斜率估计, 基于所述兰德斯-Ševčík 方程中的 $i_p = 269n^{3/2}AD^{1/2}V_1^{1/2}c$ 中, 结果是 0.85, 1.89, 和 3.05 平方厘米非盟铝箔, RGO 和 Au-RGO 纸电极, 分别为 (平均 6 测量)。根据以下公式: $R_{CT} = (RT / (n^2F^2Ak_0)) (\alpha_1 / (CO(1R)CRR))$, 47, 其中电子转移系数 (R) 是 0.5 为多相方法, A 是电极的活性表面积, RGO 和 Au-RGO 纸电极的标准电子转移常数 (KD) 是 0.98 10³ 和 1.30 10³ 厘米。

总的来说, 这些结果表明, 金 - RGO 纸表现出更有效的电子转移和优越的电化学活性, 这应该源自两者的 Au-RGO 纸的改进的导电性和 14 纳米的二维组件的基本上更大的激活的表面面积的金纳米粒子比笨重的金箔电极。我们的结果表明, 该金纳米颗粒的两亲聚合物涂层不抑制纳米颗粒和 RGO 纸基体之间的电子转移。表面钝化纳米颗粒与电极表面之

间的类似的电子转移已经在自组装单层封端的纳米颗粒之前报道，或通过掺入纳米颗粒和基体之间的聚电解质多层。据认为，电子隧道应导致所观察到的电子转移的主要因素，虽然一层绝缘涂层的存在于纳米颗粒和电极衬底之间。的紧密堆积金纳米颗粒具有较大的比表面积可以作为微小传导中心以促进之间[铁 (CN) $6] 3\pi/4$ 的电子转移探针和 RGO 衬底。

接着，我们研究了物理变形和机械应力对金 - RGO 纸电化学性能的影响。我们的研究结果表明重复向内 180 500 倍弯曲并未影响金-RGO 纸的 Fe (CN) 的氧化还原反应检测 $3/4$ 的阻力行为(图 5C)。弯曲引起的机械应力的在 Au-RGO 纸的 CV 响应的影响也检查(见支持信息，图 S2)。结果表明，在对 CV 响应的变化小于 5% 的 Au-RGO 纸被保持在向内 180_弯曲 196 H 或弯曲 500 次，这表明柔性纸电极的显著的机械稳定性。

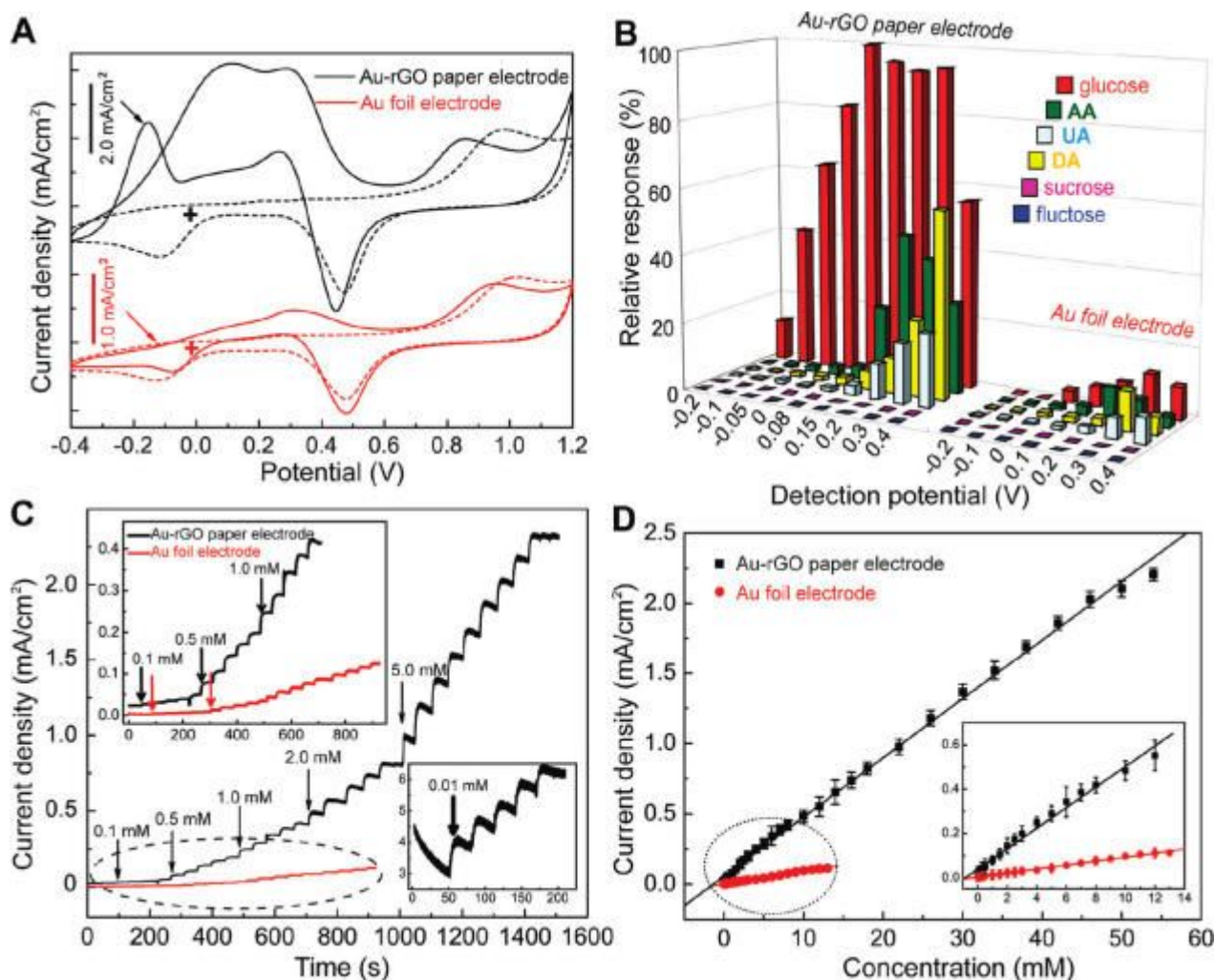


图 6

(A) 中的 Au-RGO 纸电极 (顶部) 和在 0.1M PBS (pH 7.4) 中，用氮气在不存在 (虚线) 饱和的 Au 箔电极 (下部) 的 CV 曲线和在 10mM 的存在葡萄糖 (实线)。扫描速度: 10 毫伏。

(B) 的金 - RGO 纸和 Au 箔电极安培反应在不同的检测可能感兴趣的分析物。

(C) 的 Au-RGO 纸电极和 Au 箔电极连续加入 0.1 典型安培响应，0.5，1.0，2.0 和 4.0 毫米的葡萄

糖的 PBS 缓冲液（pH7.4）在磁力搅拌下；插图显示的金 - RGO 纸和 Au 箔电极在检测出的低浓度的安培响应。

(D) 的相应校正曲线。应用潜力：0.08 v 对于金-RGO 纸电极，0.3 V 的金电极箔。

CV 曲线（图 5C）的金 - RGO 纸和裸 Au 的铜箔电极在 0.5M H₂SO₄ 显示的金的氧化还原反应的特征，和 Au-RGO 纸电极显示出与金氧化物形成相关高得多的电流密度/还原事件比金箔电极。这方面的证据进一步证实了金纳米颗粒的表面是电化学活性。金 - RGO 纸和 Au 箔的活性表面区域被整合的黄金还原峰为基准校正的估计。所需的金氧化物的单层的电荷是 390 μ C 厘米²。2.49 金 - RGO 纸张计算的表面积为 3.79 平方厘米（平均六次测量），这是过度的六倍（0.60 平方厘米）的金 - 箔。在 Au-RGO 纸具有粗糙度因子（RF）为 7.8，其定义为在活性表面面积的几何面积的比率。金 - RGO 纸的大 RF 表明其优良的催化活性的选择性增强动力学控制反应迟缓的法拉第电流。为了评估在 Au-RGO 纸电极的电催化活性，我们测试其性能朝向葡萄糖的氧化，这是一个标记为糖尿病的诊断。图 6A 示出的 Au-RGO 纸电极和在不存在不同的控制电极和 10mM 葡萄糖在 N₂ 存在下的 CV 饱和的 PBS（pH 7.4）中。缺乏糖对两个 RGO 氧化电流和 GO 文件（见支持信息，图 S3），表明基于石墨烯的纸电极单独有朝向葡萄糖氧化微不足道的电催化活性。与葡萄糖的氧化和所得中间体以及金/ AuOH 的氧化还原相关联的多个峰被发现在对 Au-RGO 纸和 Au 箔的正和负的扫描。在对比的 Au 箔电极，混合纸电极显示出显着较高的电流密度在较低的发病电位为葡萄糖氧化，这是非常合乎需要的字符用于电化学生物传感使用这种灵活的平台。特别是，在电流检测时，相对负电势（0.08V）氧化 Au-RGO 纸能有效地消除共同电活性物质，例如抗坏血酸（AA），多巴胺（DA），和尿酸（UA）的干扰通常与葡萄糖在生物系统和食品样品中共存，因为这些物质的氧化通常发生在电位超过 0.3 伏在 PBS 缓冲液（pH7.4）中。

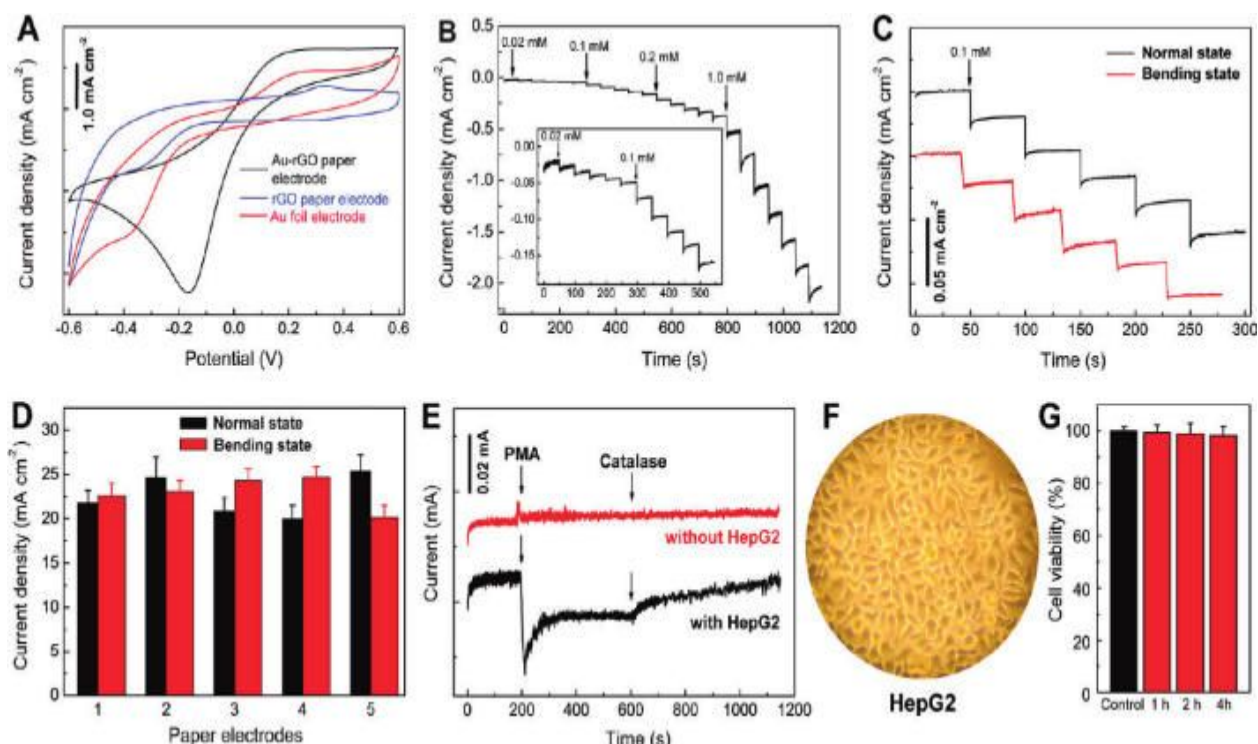


图 7. (A) 金-RGO 纸和铝箔金电极在 0.1M PBS (pH 值 7.4) 在 5 毫米过氧化氢的存在 CV 曲线。扫描速度:

50 毫伏 S⁻¹。 (B) Au-RGO 纸电极来连续加入 0.02 典型安培响应, 0.1, 0.2 和 1.0 毫过氧化氢在搅拌的 PBS;该插图示出了对连续加入 5 和 10 μ MH₂O₂ 的电流分析法的反应。 (C) 典型安培响应和 Au-RGO 纸电极以在搅拌连续加入 0.1 毫摩尔 H₂O₂ 的比较在正常的测试和弯曲条件 PBS。 (D) 相应的面板 C. (E) 的直方图的安培响应

与在不存在加入 0.1 毫 PMA 和 300 μ 毫升过氧化氢酶的 0.1M PBS (pH 7.4) 中的 Au-RGO 纸电极和存在 HepG2 细胞。 (F) 在体外试验中使用 HepG2 细胞的明场图象。 (G) 定量细胞存活率的结果。

图 6B 比较葡萄糖的安培响应和所有潜在的干扰物质在金-RGO 纸和铝箔金电极。常见糖类如蔗糖和果糖是不电, 并且不会导致对葡萄糖的检测的任何干扰。显然, 当低于 0.1 伏施加移位, AA 的电化学应答, DA 和 UA 在 Au-RGO 纸电极显着降低, 并且它们的干扰变得可忽略。与此相反, 由 AA 的干扰, DA 和 UA 是在 Au 箔电极一个严重的问题, 因为它的最大电流响应出现在约 0.3 V.图 6C 示出在在 Au-RGO 纸和 Au 箔的典型安培响应连续注射葡萄糖进入 PBS 溶液 (pH7.4) 中。在每次添加葡萄糖, 在 Au-RGO 纸电极的反应基于传感器迅速达到 95%, 3 秒内稳态值。在 0.01~46 毫米的范围内的葡萄糖浓度良好的线性相关性达到了, 与 52.36 μ Acm⁻²mM 的灵敏度 θ_1 和检测限低至 5 微米, 在一个信号 - 噪声(S/N)比的 3(图 6D)。对于在 Au 箔电极, 线性范围是仅由 0.1 到 11 毫米, 9.01 μ Acm⁻²mM 的灵敏度 θ_1 和 50 微米的检测限。再现性和电极的稳定性也是评估电化学生物传感器的性能的重要参数。

我们已发现, 为 10.0 毫米的葡萄糖使用的 Au-RGO 纸 10 单独测量结果具有 2.36% 的

相对标准偏差。纸张电极也显示出优良的短期和长期稳定性：峰值电流为葡萄糖氧化后 200 连续周期保持其初始值的 96.8%；催化电位几乎不变，并催化电流仍超过 90%，在 60 天后制备的初始值。为了进一步检查生命系统中的 Au-RGO 纸电极的生物相容性和性能，我们用它进行实时通过活细胞跟踪 H₂O₂ 的分泌。过氧化氢是最稳定的活性氧，这是众所周知的用作在一些常规的细胞功能信使，以及在不期望的氧化应激中发挥重要作用，老化和病理过程，如癌症，心血管疾病和神经障碍。图 7A 示出的 Au-RGO 纸，金 - 箔和 RGO 纸电极在 PBS 中的 CV 曲线 (pH 7.4) 中朝向 H₂O₂ 还原。相反，金箔和 RGO 纸电极，金-RGO 纸电极导致的过氧化氢的氧化还原的直接反应不佳，以更大的电流密度和较低过电位。因此，可以预期，金纳米粒子，而不是 RGO 纸张在金 - RGO 电极中观察到的电催化活性中起主要作用。在 Au-RGO 纸电极向连续加入到过氧化氢的电化学反应（图 7B 和 C）表明迅速平衡电流正比于过氧化氢的浓度在 0.005~8.6 毫米的范围内，用 236.8 微安灵敏度厘米 2 毫米 1。检出限是下降到 2 微米基于 S / N = 3（见支持信息，图 S4 用于校准曲线）。这种新颖的柔性生物传感器类型在感应过氧化氢，这使得它在不同的检测系统用于在体外和体内过氧化氢的检测有用出众的分析性能。我们的独立纸电极提供了灵活的处理，这是支持其相同的安培反应（图 7D），无论何时它保持直立或折叠的独特优势。接下来，我们使用的 Au-RGO 电极跟踪。80% 汇合的 HepG2 细胞保持在 0.1M PBS (pH 7.4) 中，并刺激由佛波醇 12-十四酸 13-乙酸酯 (PMA) 释放过氧化氢。如图 7E 所示，为 1.75 微安厘米相当阴极电流密度₂ 在加入 PMA 的 HepG2 细胞，逐渐下降察，稳定在 0.65 微安-12 90 后第有趣的是，除了过氧化氢酶，过氧化氢的清除剂，结果在电流响应，这进一步减小至背景信号的电平之后的突然下降的。不含 HepG2 细胞对照孔不产生任何信号响应于另外的 PMA 或过氧化氢酶的。孵育在 Au-RGO 纸电极超过 4 小时的细胞是非常健康的（图 7F），并在 4 小时温育与纸电极（图 7G）维持在 95% 以上的生存能力。在 Au-RGO 纸电极低浓度的过氧化氢由活细胞和其生物相容性分泌的快速和灵敏的响应承诺其潜在用途，以检测氧化应激癌细胞在缺氧状态下经常遇到。

结论

独立的石墨烯纸和催化纳米晶体具有良好定义的表面涂层的紧密排列的二维装配：我们已经采取了两个模块化平台优势，开发出一种新型的高性能弹性的混合电极。的独立式纸电极，整合的石墨烯纸的结构和电学性能和纳米晶体的非常大的活性表面区域，已经表现出非凡的电催化活性在葡萄糖和活过氧化氢的电化学感测。这种方法加上在纳米晶体的

合成和表面工程的最新进展的模块化性质开辟了新的可能性，系统地研究的催化性能对结构参数和纳米晶体的化学组成的依赖性。我们设想这一策略的更广泛的应用，将有助于下一代柔性生物纳米电子学和能量存储装置的开发。

附录 B

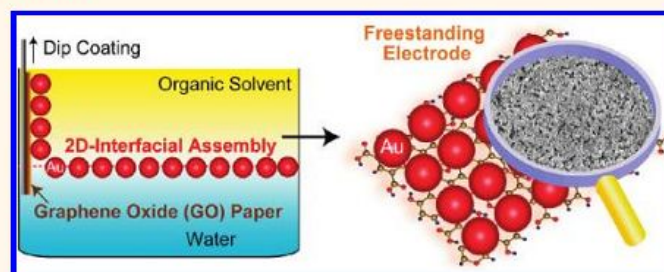
Coating Graphene Paper with 2D-Assembly of Electrocatalytic Nanoparticles: A Modular Approach toward High-Performance Flexible Electrodes

Fei Xiao, Jibin Song, Hongcai Gao, Xiaoli Zan, Rong Xu, and Hongwei Duan*

School of Chemical and Biomedical Engineering, Nanyang Technological University, 70 Nanyang Drive, Singapore 637457

In this article, we report a modular approach to fabricating high-performance flexible electrodes by structurally integrating 2D-assemblies of electrocatalytic nanoparticles with freestanding graphene paper. The development of flexible electrodes is a topic of considerable current interest because of the ever increasing demand for modern electronics, portable medical products, and compact energy devices.^{1–7} Hybrid electrodes with functional nanocrystals anchored on carbon substrates are under intense research for a broad spectrum of applications in sensing, energy conversion and storage, and catalysis.^{8–12} Among the large family of carbon materials, graphene, consisting of a single-layer of sp^2 -hybridized carbon atoms, has emerged as a new class of supporting scaffolds for nanocrystals because of a unique collection of structural and electronic properties such as large surface areas, chemical inertness, and superior electrical conductivity.^{13–16} Nanocomposites of graphene and nanocrystals have shown enhanced electron transport and improved activities in catalysis and light harvesting.^{17,18} Of particular significance for uses in flexible electrodes, individual graphene nanosheets recently have been assembled into various forms of freestanding paper-like structures with excellent mechanical strength, structural uniformity, and electrical conductivity.^{19–24} Increasing evidence has shown that flexible control over the size, morphology, degree of loading, and distribution of the nanocrystals on the substrates is critical for optimizing the performance of the electrodes.^{25–28} For instance, in electrocatalytic applications, it is highly desirable to load monodisperse nanocrystals uniformly and in high density to achieve large active surface areas.²⁹ To be

ABSTRACT



The development of flexible electrodes is of considerable current interest because of the increasing demand for modern electronics, portable medical products, and compact energy devices. We report a modular approach to fabricating high-performance flexible electrodes by structurally integrating 2D-assemblies of nanoparticles with freestanding graphene paper. We have shown that the 2D array of gold nanoparticles at oil–water interfaces can be transferred on freestanding graphene oxide paper, leading to a monolayer of densely packed gold nanoparticles of uniform sizes loaded on graphene oxide paper. One major finding is that the postassembly electrochemical reduction of graphene oxide paper restores the ordered structure and electron-transport properties of graphene, and gives rise to robust and biocompatible freestanding electrodes with outstanding electrocatalytic activities, which have been manifested by the sensitive and selective detection of two model analytes: glucose and hydrogen peroxide (H_2O_2) secreted by live cells. The modular nature of this approach coupled with recent progress in nanocrystal synthesis and surface engineering opens new possibilities to systematically study the dependence of catalytic performance on the structural parameters and chemical compositions of the nanocrystals.

KEYWORDS: flexible electrode · graphene · self-assembly · nanocrystal · electrocatalysis · biosensors

anchored on graphene substrates, nanocrystals currently are either *in situ* synthesized in the presence of graphene or adsorbed on graphene from their colloidal dispersions.^{30–33} The functional groups on graphene substrates or attached organic mediators can facilitate the binding of nanocrystals through noncovalent interactions.^{34,35}

* Address correspondence to hduan@ntu.edu.sg.

Received for review August 2, 2011 and accepted December 2, 2011.

Published online December 02, 2011 10.1021/nn202930m

© 2011 American Chemical Society

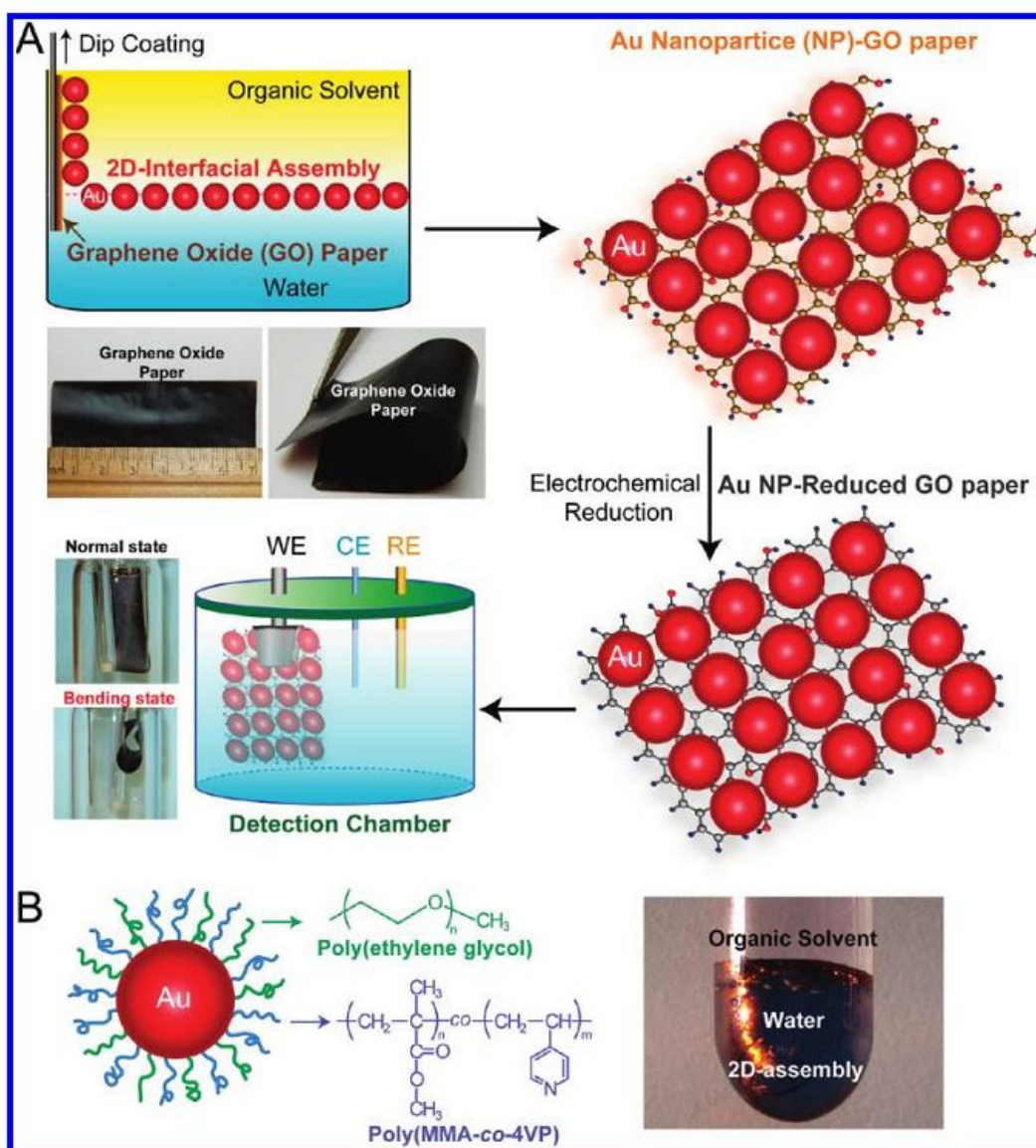


Figure 1. Schematic illustration of the fabrication of freestanding hybrid electrodes from 2D-assembly of gold nanoparticles and graphene oxide paper.

However, *in situ* synthesis of nanocrystals generally does not allow for tailoring the size and morphology of the nanocrystals, and physical adsorption often gives rise to low loading and aggregation of nanocrystals on the substrates.

Recent reports by several groups including us have shown that nanoparticles with rationally designed surface coatings have a tendency to accumulate at the interface of two immiscible liquids, thermodynamically driven by the decrease of total free energy.^{36–39} Promoted by the advances in synthesis and surface engineering of well-defined nanocrystals, this strategy has become a widely applicable method to prepare closely packed 2D arrays of metal and semiconductor nanocrystals with controlled sizes and morphologies. In the current proof-of-concept study, we have demonstrated that the use of 2D array of gold nanoparticles at oil–water interfaces and freestanding graphene

oxide (GO) paper as the modular building blocks of hybrid electrodes can effectively address the above-mentioned problems encountered in existing methods, leading to a monolayer of densely packed gold nanoparticles of uniform sizes loaded on graphene oxide paper. One interesting finding is that the hydrophilic nature of the GO paper, built-up from exfoliated GO nanosheets through evaporation-assisted assembly, is critical for the successful transfer of the 2D array on the substrates by dip-coating. And the noncovalent interactions between the polymer coating of gold nanoparticles and GO paper also contribute to the robust linking between the two components. More importantly, our results have shown that the postassembly electrochemical reduction of graphene oxide paper restores the ordered structure and electron-transport properties of graphene, and gives rise to biocompatible freestanding electrodes with outstanding

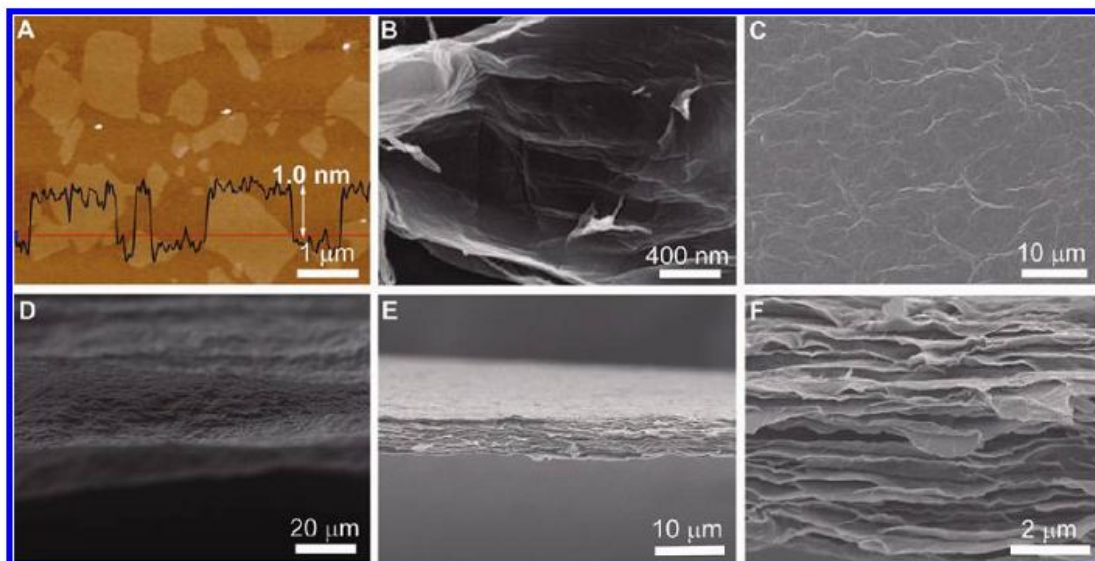


Figure 2. (A) AFM and (B) SEM images of GO sheets. Top (C), tilted (D), and cross-sectional (E, F) view of the as-prepared GO paper.

electrocatalytic activities, which have been manifested by the sensitive and selective detection of two model analytes: glucose and hydrogen peroxide (H_2O_2) secreted by live cells. In comparison with the control electrodes such as reduced GO (rGO) paper and bare gold foil (Au-foil), our flexible electrode leads to greatly enhanced current density and decreased overpotential toward direct electrochemical oxidation/reduction of the electroactive molecules of interests. And the electrode shows identical performances in terms of sensitivity, stability, and response rate even when it is folded, which is of great importance for its utilization in miniaturized and compact devices.

RESULTS AND DISCUSSION

Preparation and Characterization of the Freestanding Hybrid Electrode. As illustrated in Figure 1, the modular scheme toward the hybrid electrodes has three key steps. First, GO paper and 2D-assembly of gold nanoparticles are individually optimized. Second, the 2D-assembly is transferred on the GO paper fixed on a solid substrate through dip-coating. Third, the GO paper coated with the 2D-assembly (Au-GO paper) is electrochemically reduced to yield the hybrid electrode of rGO carrying the closely packed monolayer of gold nanoparticles (Au-rGO paper). The freestanding electrode offers ultimate flexibility for device packaging, and its electrocatalytic activity was tested in three-electrode system using Au-rGO paper as working electrode.

To prepare hydrophilic GO paper, the aqueous dispersion of GO nanosheets, exfoliated from graphite oxide through extensive ultrasonication, was placed in a casting mold made of polytetrafluoroethylene (PTFE). After water was completely removed through slow evaporation at room temperature, freestanding GO

paper can be easily peeled off from the low-surface energy PTFE substrate. The height profile in atomic force microscopy (AFM) image (Figure 2A) reveals that the thickness (~ 1.0 nm) of the GO nanosheets is very close to that of single-layer graphene, suggesting nearly complete exfoliation of the graphite oxide.^{40–42} The wrinkled feature of dried graphene nanosheets in scanning electron microscopy (SEM) image (Figure 2B) is indicative of the flexibility of the graphene nanosheets.⁴² SEM observation (Figure 2C–F) shows that the GO paper has smooth surface and uniform thickness (~ 8 μm) throughout the entire cross-section, and the layered structure of stacked graphene nanosheets is clearly distinguishable. The size of the GO paper can be freely adjusted by choosing different-sized casting mold, and the thickness of the paper can also be tailored in the range of 1–30 μm by using different volume of GO dispersion. The 2D array of gold nanocrystals was formed by 14 nm nanocrystals coated with mixed polymer brushes of poly(ethylene glycol) (PEG) and copolymers of methyl methacrylate and 4-vinyl pyridine (PMMAVP) (Figure 1B). The mixed polymer brushes were grafted on the particles through tandem “grafting to” and “grafting from” reactions that we developed recently.^{36,43,44} In the mixture of water and chloroform, the gold nanoparticles (Au@PEG/PMMAVP) preferentially stay in the organic phase because of the favorable solubility of the hydrophobic PMMAVP brush in chloroform. As we have demonstrated previously,³⁶ the addition of hexane, which is a nonsolvent for both PEG and PMMAVP, reduced the affinity of the nanoparticles with the organic phase, and triggered their self-assembly at the oil–water interface to form a close-packed monolayer. The interfacial assembly exhibits the golden-color reflectance

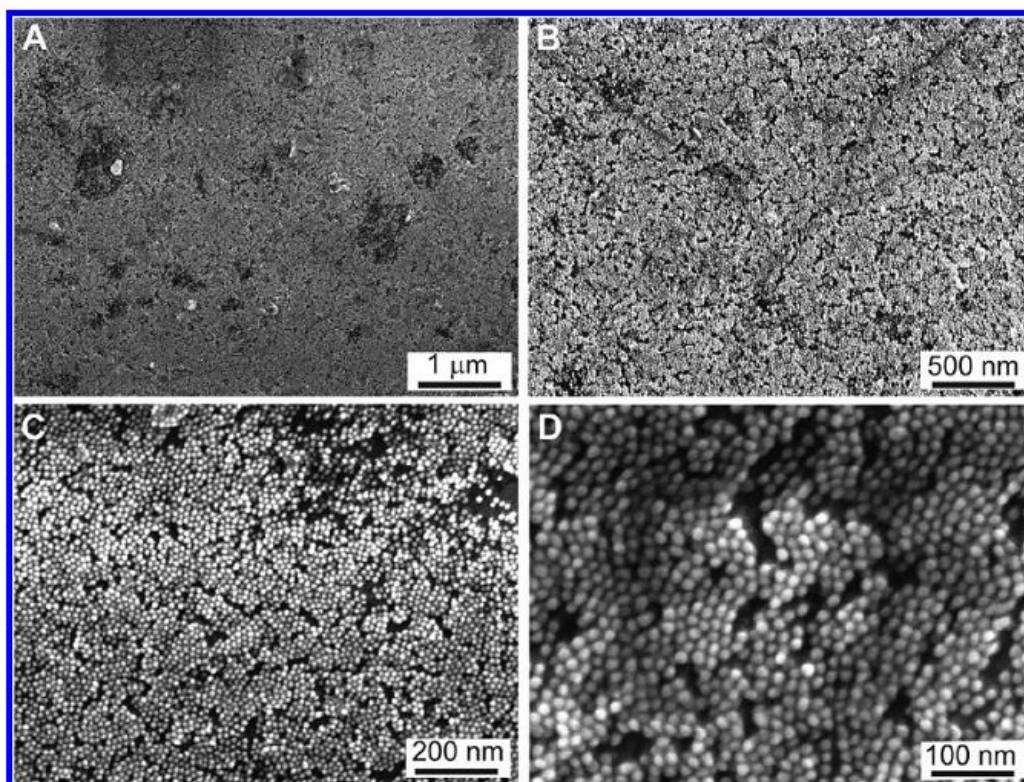


Figure 3. SEM images of 2D-assembly of gold nanoparticles coated on GO paper at different magnifications.

(Figure 1B) due to the strong plasmonic coupling of gold nanoparticles in close proximity.

Figure 3 displays the SEM images of the 2D-assembly of Au@PEG/PMMAVP transferred on the GO paper. It is clear that the gold nanoparticles formed a closely packed monolayer on the surface of GO paper, and the nanoparticle coating is very uniform throughout the entire paper. We have found that the interfacial 2D assembly can only be transferred to substrates that are hydrophilic and wettable by its subphase (water). GO nanosheets have polar functional groups such as hydroxyl, epoxide, and carboxylic acid on the basal plane and edges, which are mostly removed in rGO. Therefore, it is necessary to use hydrophilic GO paper instead of hydrophobic rGO paper as the transferring substrate. We also notice that the 2D assembly of Au@PEG/PMMAVP containing 20% 4-vinyl pyridine (4VP) monomer in the PMMAVP grafts led to better transfer to the GO paper than that formed by the gold nanoparticle coated with polymer brushes containing no 4VP moiety. Presumably, the pyridine groups can form hydrogen bonding with the hydroxyl and carboxylic acids on the GO nanosheets, resulting in stronger affinity between the gold nanoparticles and the GO surfaces. The obtained hybrid electrode exhibits excellent long-term stability, which is confirmed by the chronoamperometric experiments discussed below. Notably, the smooth and uniform surface of graphene paper appears essential for the successful structure integration of the flexible carbon substrate

and 2D-assembly of gold nanoparticles. In contrast, loading of the 2D-assembly on buckypaper made of carbon nanotubes led to the discontinued and partially aggregated coating of gold nanoparticles presumably due to the disordered network structure of the buckypaper (see Supporting Information Figure S1).

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is further employed to quantitatively analyze the degree of the reduction of the GO paper. As shown in Figure 4 A, the C 1s peak of GO shows the presence of four types of carbon bonds: C–C (284.5 eV), C–O (286.6 eV), C=O (288.1 eV), and O–C=O (289.3 eV). Among them, the peak associated with C–O is predominant and the atomic percentage of C/O is 2/1. After the electrochemical reduction, the intensity of the peak associated with C–O greatly reduces, and the C–C peak becomes the predominant peak. The rGO paper exhibits a higher atomic ratio of C/O (7/1), demonstrating that the GO paper was successfully reduced to rGO paper. The stress–strain curve (Figure 4B) of a typical GO paper specimen starts with a straightening stage followed by an elastic deformation. GO paper has a tensile strength of 80 MPa and an ultimate tensile strain of 2.69%, which are further improved to 112.8 MPa and 6.35% in rGO paper. The improved tensile strength and ductility of rGO paper should arise from the stronger interlayer interaction of rGO nanosheets after the oxygen-containing groups are removed in the electrochemical reduction. Our results are also in line with previous reports, showing that GO and rGO paper outperform

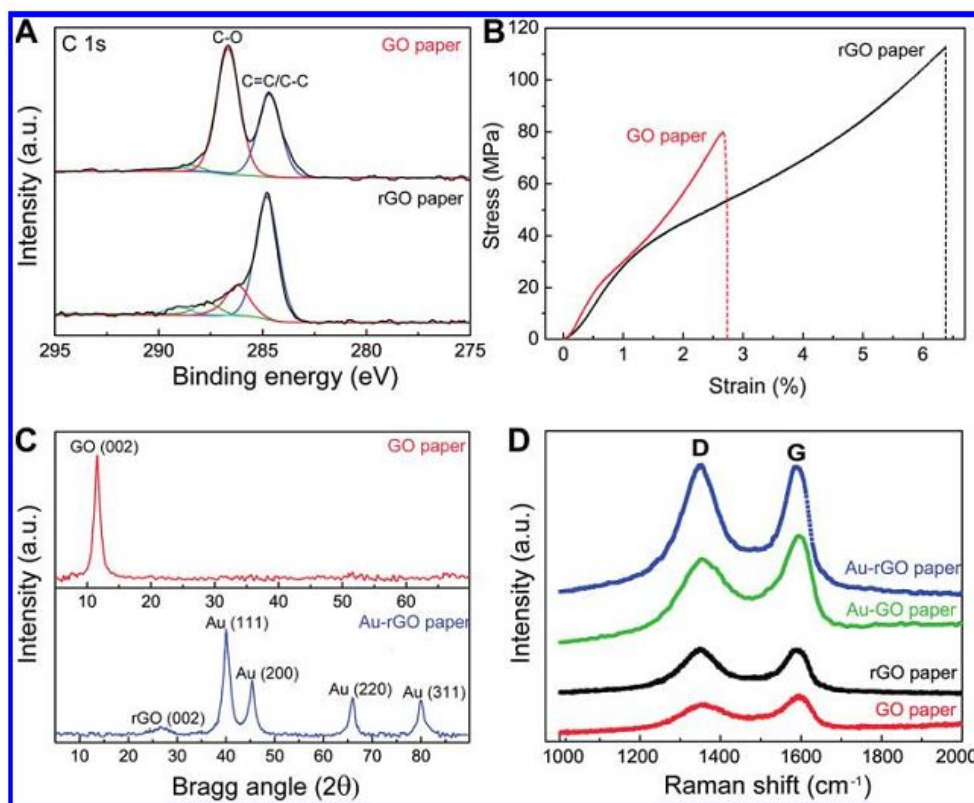


Figure 4. (A) XPS curves fit of C 1s spectra of GO and rGO papers. (B) Stress–strain curves of GO and rGO paper. (C) XRD patterns of GO and Au-rGO papers. (D) Raman spectra of GO, rGO, Au-GO, and Au-rGO papers.

conventional flexible carbon substrates such as graphite foils and bucky paper in mechanical strength.^{19–21}

The typical X-ray diffraction (XRD) patterns of the GO paper and Au-rGO paper are shown in Figure 4B. A narrow diffraction peak ($2\theta = 10.4^\circ$) is present for GO paper, corresponding to a layer-to-layer distance (d -spacing) of about 0.85 nm. The increased interlayer spacing (>0.6 nm) of GO is due to the intercalated water molecules between neighboring GO layers.²¹ The weak and broad peak at 26.6° in Au-rGO paper corresponds to a d -spacing of 0.34 nm, which suggests the elimination of the structural water on the rGO sheets.⁴⁵ The four peaks at 38.5° , 43.9° , 64.7° , and 78.6° are related to (111), (200), (220), and (311) planes of face-centered-cubic (fcc) Au (JCPDS 04-0784). The peak corresponding to the (111) plane is more intense than the others, indicating that the (111) plane is the dominating orientation. Raman measurements (Figure 4C) were also performed to determine the microstructure of as-prepared paper-like GO, rGO, Au-GO, and Au-rGO samples. GO paper displays two prominent peaks at 1355 and 1595 cm^{-1} , corresponding to the well-documented D and G bands, respectively. In rGO paper, these two peaks remain at the same position. However, the intensity ratio of the two peaks (I_D/I_G) increases in comparison with that of the GO paper, confirming that ordered structure is partially restored in rGO after the electrochemical reduction.^{41,42} One interesting finding is that the coating of the 2D assembly of

gold nanoparticles leads to about 3-fold enhancement of the Raman signal from GO and rGO. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) of small molecules on the surface of colloidal gold nanoparticles and gold substrate is well-documented, and the SERS of graphene by gold nanostructures has also been reported.^{45,46} The enhanced electromagnetic field surrounding the 2D assembly is expected to only enhance the Raman signal of a few layer of graphene next to the assembly. Considering that the paper consists of thousand layers of graphene sheets, the actual enhancement factor should be much greater than 3-fold, detected from the entire paper. Taken together, the Au-rGO paper electrode with superior structural integrity has been successfully fabricated in the modular approach.

Electrocatalytic Activities of the Hybrid Electrode. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ redox probe was first employed to investigate the intrinsic electrochemical behavior of Au-rGO paper electrode along with control electrodes including GO paper, rGO paper, and bare Au-foil with the same dimension and similar thickness. The results of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of different electrodes are summarized in Figure 5A. Insulating GO paper exhibits huge Faradic charge transfer resistance (R_{ct}), which reduces to 197 Ω in rGO paper because of the restoration of a graphitic network of sp^2 bonds. Interestingly, introducing the 2D assembly of gold nanoparticles on the rGO paper led to a further decrease of R_{ct} to 95 Ω , which is only slightly larger than that (72 Ω) of the Au foil. Cyclic voltammetry (CV)

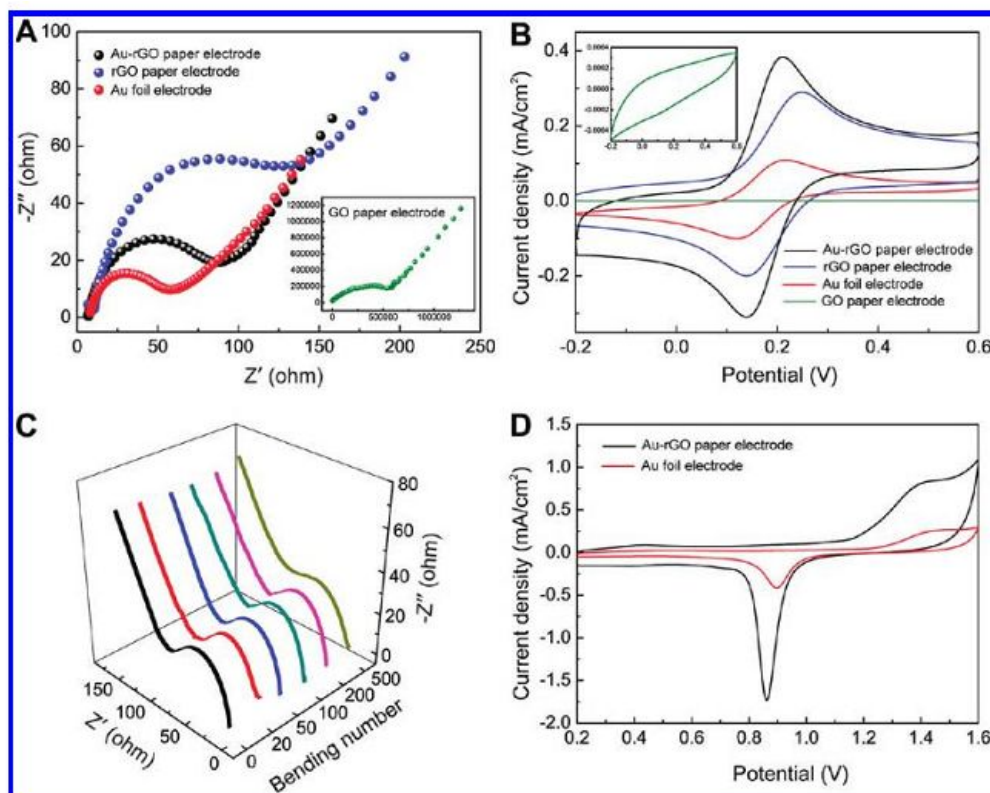


Figure 5. Nyquist plots (A) and CV curves (B) of Au-rGO paper, rGO paper, Au foil and GO paper electrodes in 1.0 mM $K_3Fe(CN)_6$ + 1.0 mM $K_4Fe(CN)_6$. The insets are the CV curve and Nyquist plots of the GO paper. (C) EIS curves of Au-rGO paper electrode after repetitive bending. Supporting electrolyte, 0.1 M KCl; scan rate, 10 mV s^{-1} (for CV); frequency range, 0.1 Hz– 10^5 Hz (for EIS). (D) CV curves of Au-rGO paper and Au foil electrodes. Supporting electrolyte, 0.5 M H_2SO_4 saturated with nitrogen gas; scan rate, 10 mV s^{-1} .

measurements (Figure 5B) show that no redox peaks are found on the GO paper electrode, indicating that the insulating GO greatly inhibits the heterogeneous electron transfer between the electrode and the redox species in solution. A pair of quasi-reversible one-electron redox peak is observed on bare Au-foil, rGO, and Au-rGO paper electrodes. However, the Au-rGO electrode exhibits dramatically enhanced peak current (i_p) and reduced peak potential separation (ΔE_p) in comparison with other control electrodes, indicative of enhanced electrochemical activities. The active surface areas of the electrodes are estimated according to the slope of the i_p versus $v^{1/2}$ plot, based on the Randles-Sevcik equation, $i_p = 269n^{3/2}AD^{1/2}v^{1/2}C$, the results are 0.85, 1.89, and 3.05 cm^2 (average of six measurements) for Au foil, rGO, and Au-rGO paper electrodes, respectively. According to the following equation: $R_{ct} = (RT/(n^2F^2Ak^0)) (1/(C_O^{(1-\alpha)}C_R^\alpha))$,⁴⁷ where the electron transfer coefficient (α) is 0.5 for the heterogeneous process, and A is the active surface area of the electrodes, the standard electron transfer constants (k^0) of rGO and Au-rGO papers electrodes are 0.98×10^{-3} and $1.30 \times 10^{-3}\text{ cm s}^{-1}$, respectively. Collectively, these results suggest that Au-rGO paper exhibits more effective electron transfer and superior electrochemical activity, which should originate from both of the improved electrical conductivity of Au-rGO paper and the substantially greater active surface area of the 2D-assembly of 14 nm gold

nanoparticles than the bulky Au-foil electrode. Our results demonstrate that the amphiphilic polymer coating of the gold nanoparticles do not inhibit the electron transfer between the nanoparticles and the rGO paper substrate. Similar electron transfer between surface-passivated nanoparticles and the electrode surfaces has been reported previously in self-assembled monolayer capped nanoparticles,^{48,49} or by incorporating polyelectrolyte multiple layers between nanoparticles and the substrate.⁵⁰ It is believed that electron tunneling should be the main factor leading to the observed electron transfer, although a layer of insulating coating is present between the nanoparticles and the electrode substrate. The closely packed gold nanoparticles with a large specific surface area can serve as tiny conduction centers to facilitate the electron transfer between the $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ probe and the rGO substrate.

Next, we investigated the impact of physical deformation and mechanical stress on the electrochemical performance of Au-rGO paper. Our results have demonstrated that 500 times of repetitive inward 180° bending did not affect the resistance behavior of Au-rGO paper measured in the redox reaction of $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ (Figure 5C). The influence of the bending-induced mechanical stress on the CV response of the Au-rGO paper was also examined (see Supporting Information Figure S2). The results show that the change in the CV response is less than 5% after

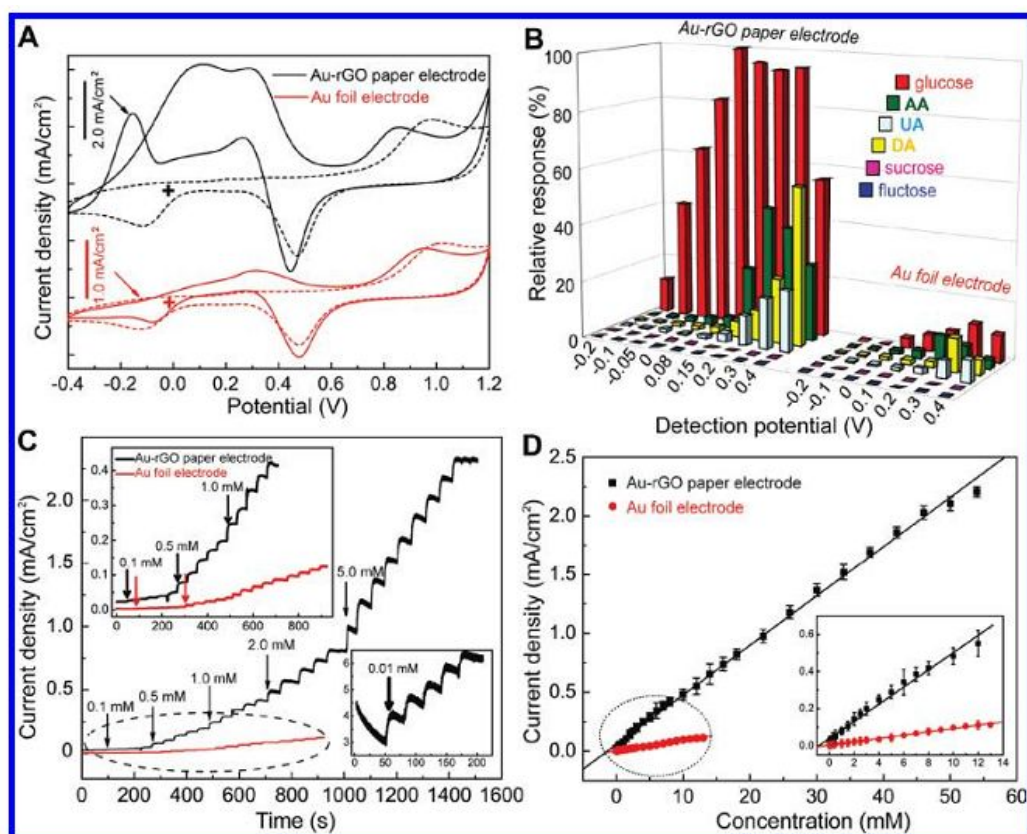


Figure 6. (A) CV curves of Au-rGO paper electrode (top) and Au foil electrode (bottom) in 0.1 M PBS (pH 7.4) saturated with nitrogen gas in the absence (dashed line) and in the presence of 10 mM glucose (solid line). Scan rate: 10 mV s^{-1} . (B) Amperometric responses of Au-rGO paper and Au foil electrodes to the analytes of interest at different detection potential. (C) Typical amperometric response of Au-rGO paper electrode and Au foil electrode to the successive addition of 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, and 4.0 mM glucose in PBS buffer (pH 7.4) under magnetic stirring; insets show the amperometric response of Au-rGO paper and Au foil electrodes at a lower concentration detected. (D) Corresponding calibration curves. Applied potential: 0.08 V for Au-rGO paper electrode, 0.3 V for Au foil electrode.

the Au-rGO paper is maintained at inward 180° bending for 196 h or bent for 500 times, suggesting the remarkable mechanical stability of the flexible paper electrode.

The CV curves (Figure 5C) of Au-rGO paper and bare Au-foil electrodes in 0.5 M H_2SO_4 display the characteristic feature of the redox reaction of gold, and Au-rGO paper electrode shows much higher current density associated with gold oxide formation/reduction events than that of Au-foil electrode. This evidence further confirms that the surface of the gold nanoparticles is electrochemically active. The active surface areas of Au-rGO paper and Au-foil are estimated by integrating the gold reduction peak corrected for the baseline. The charge required for a monolayer of gold oxides is $390 \mu\text{C cm}^{-2}$.⁴⁹ The calculated surface area of Au-rGO paper is 3.79 cm^2 (average of six measurements), which is over six times of that (0.60 cm^2) of Au-foil. The Au-rGO paper has a roughness factor (RF) of 7.8, which is defined as the ratio of the active surface area over the geometrical area. The large RF of Au-rGO paper is indicative of its excellent catalytic activity in selectively enhancing the faradic current of kinetically controlled sluggish reactions.

To assess the electrocatalytic activity of the Au-rGO paper electrode, we tested its performance toward the

oxidation of glucose, which is a marker for the diagnosis of diabetes. Figure 6A depicts the CVs of Au-rGO paper electrode and different control electrodes in the absence and presence of 10 mM glucose in N_2 -saturated PBS (pH 7.4). The absence of oxidation currents of glucose on both rGO and GO papers (see Supporting Information, Figure S3) indicates that the graphene-based paper electrodes alone have negligible electrocatalytic activity toward glucose oxidation. Multiple peaks associated with the oxidation of glucose and the resultant intermediates as well as the redox of Au/AuOH are found in the positive and negative scans on Au-rGO paper and Au-foil. In contrast to Au-foil electrode, the hybrid paper electrode shows remarkably higher current densities at lower onset potentials for glucose oxidation, which are highly desirable characters for the use of this flexible platform in electrochemical biosensing. Particularly, in amperometric detection, the relative negative potential (0.08 V) of glucose oxidation on Au-rGO paper can effectively eliminate the interference of the common electroactive species such as ascorbic acid (AA), dopamine (DA), and uric acid (UA) that normally coexist with glucose in biological systems and food samples.

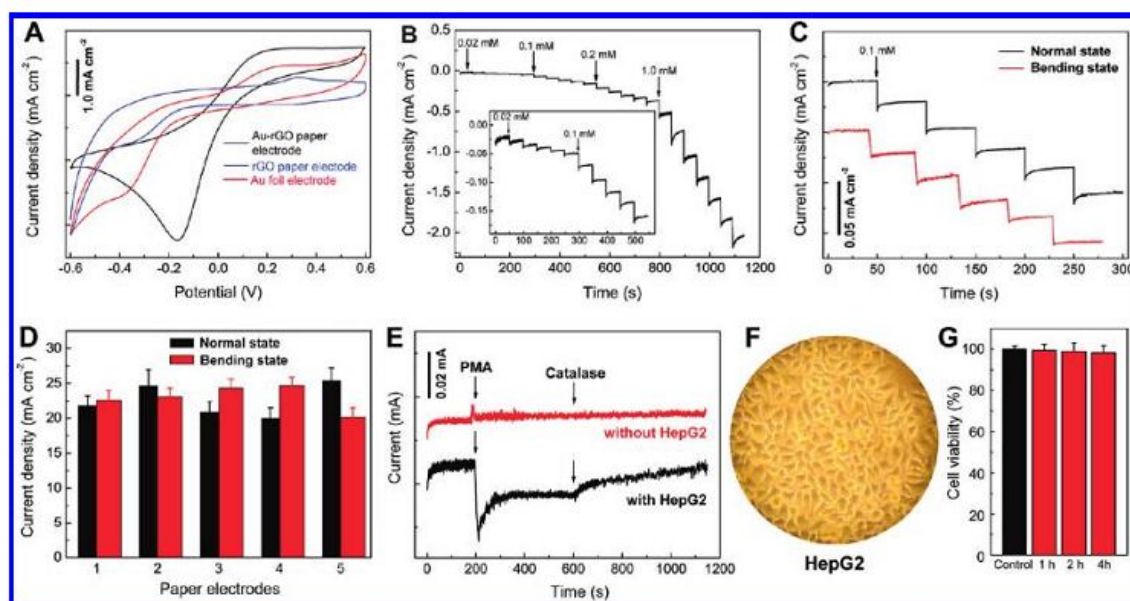


Figure 7. (A) CV curves of Au-rGO paper and Au foil electrodes in 0.1 M PBS (pH 7.4) in the presence of 5 mM H_2O_2 . Scan rate: 50 mV s^{-1} . (B) Typical amperometric response of Au-rGO paper electrode to successive addition of 0.02, 0.1, 0.2, and 1.0 mM H_2O_2 in a stirring PBS; the inset shows the amperometric response to successive addition of 5 and $10 \mu\text{M}$ H_2O_2 . (C) Typical amperometric response and the comparison of Au-rGO paper electrode to successive addition of 0.1 mM H_2O_2 in a stirring PBS under normal test and bending conditions. (D) Corresponding histograms of panel C. (E) Amperometric responses of the Au-rGO paper electrode in 0.1 M PBS (pH 7.4) with the addition of 0.1 mM PMA and 300 U mL^{-1} catalase in the absence and presence of HepG2 cells. (F) Bright-field image of HepG2 cells used in the *in vitro* tests. (G) Quantitative cell viability results.

since the oxidation of these species usually happens in the potential more than 0.3 V in the PBS buffer (pH 7.4). Figure 6B compares the amperometric response of glucose and all the potential interfering substances at the Au-rGO paper and Au foil electrodes. Common saccharides such as sucrose and fructose are not electroactive and do not cause any interference for the detection of glucose. Obviously, when the applied detection potential shifts below 0.1 V, the electrochemical response of AA, DA, and UA on the Au-rGO paper electrode decreases dramatically, and their interference becomes negligible. In contrast, the interference from AA, DA, and UA is a serious problem for the Au foil electrode, as its maximum current response occurs at about 0.3 V. Figure 6C shows the typical amperometric responses of the Au-rGO paper and Au foil upon the successive injection of glucose into the PBS solution (pH 7.4). Upon each addition of glucose, the response of the Au-rGO paper electrode based-sensor rapidly reaches 95% of the steady-state value within 3 s. A good linear dependence on the glucose concentration in the range of 0.01–46 mM was achieved, with a sensitivity of $52.36 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ mM}^{-1}$ and a detection limit down to $5 \mu\text{M}$ at a signal-to-noise (S/N) ratio of 3 (Figure 6D). For the Au foil electrode, the linear range is only from 0.1 to 11 mM with a sensitivity of $9.01 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ mM}^{-1}$ and a detection limit of $50 \mu\text{M}$. Reproducibility and stability of the electrode are also important parameters to evaluate the performance of an electrochemical biosensor. We have found that the results of 10 individual measurements

of 10.0 mM glucose using Au-rGO paper have a relative standard deviation of 2.36%. The paper electrode also exhibits excellent short-term and long-term stability: the peak current for glucose oxidation retains 96.8% of its initial value after 200 successive cycles; the catalytic potential is almost unchanged, and the catalytic current was still over 90% of the initial value at 60 days postpreparation.

To further examine the biocompatibility and performance of the Au-rGO paper electrode in living systems, we have used it for real-time tracking the secretion of H_2O_2 by live cells. H_2O_2 is the most stable reactive oxygen species, which are known to serve as messengers in a number of regular cellular functions, and also play important roles in undesired oxidative stress, aging and pathological process such as cancer, cardiovascular disease and neurological disorder.⁵¹ Figure 7A shows the CV curves of Au-rGO paper, Au-foil and rGO paper electrodes in PBS (pH 7.4) toward H_2O_2 reduction. In contrast to the poor response of Au-foil and rGO paper electrodes, Au-rGO paper electrode leads to much larger current density and lower overpotential in the direct redox of H_2O_2 . Therefore, it can be expected that gold nanoparticles rather than the rGO paper play a major role in the electrocatalytic activity observed in the Au-rGO electrode. The amperometric responses (Figure 7B and C) of the Au-rGO paper electrode to the successive additions to H_2O_2 show that the rapidly equilibrated current is proportional to the concentration of H_2O_2 in the range of 0.005–8.6 mM, with a sensitivity of $236.8 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ mM}^{-1}$. And the detection limit is down

to 2 μM based on $S/N = 3$ (see Supporting Information Figure S4 for the calibration curve). This novel type of flexible biosensor has outstanding analytical performance in sensing H_2O_2 , which make it useful in different detection systems for *in vitro* and *in vivo* H_2O_2 detection. Our freestanding paper electrode offers the unique advantage of flexible processing, which is supported by its identical amperometric responses (Figure 7D) no matter when it stays upright or folded. Next, we used the Au-rGO electrode for tracking live-cell H_2O_2 secretion. HepG2 cells of 80% confluency were maintained in 0.1 M PBS (pH 7.4), and were stimulated to release H_2O_2 by phorbol 12-myristate-13-acetate (PMA). As shown in Figure 7E, a considerable cathodic current density of $1.75 \mu\text{A cm}^{-2}$ is observed upon the addition of PMA for HepG2, followed by a gradual decrease of current, and stays stable at $0.65 \mu\text{A cm}^{-2}$ after 90 s. Interestingly, addition of catalase, a scavenger of H_2O_2 , results in a sudden drop of current response, which further decreases down to the level of background signal afterward. Control wells containing no HepG2 cells do not generate any signal response to the addition of PMA or catalase. The cells incubated with the Au-rGO paper electrode for over 4 h are very healthy (Figure 7F), and maintain over 95% viability after 4 h incubation with the paper electrode (Figure 7G). The fast and sensitive response of

the Au-rGO paper electrode to low concentrations of H_2O_2 secreted by live cells and its biocompatibility promise its potential uses to detect oxidative stress that cancer cells in the hypoxia state often experience.

CONCLUSIONS

We have developed a new type of high-performance flexible hybrid electrodes by taking advantage of two modular platforms: freestanding graphene paper and closely packed 2D-assembly of catalytic nanocrystals with well-defined surface coating. The freestanding paper electrode, integrating the structural and electrical properties of graphene papers and the extremely large active surface areas of the nanocrystals, has demonstrated extraordinary electrocatalytic activities in electrochemical sensing of glucose and live-cell-secreted H_2O_2 . The modular nature of this approach coupled with recent progress in nanocrystal synthesis and surface engineering opens new possibilities to systematically study the dependence of catalytic performance on the structural parameters and chemical compositions of the nanocrystals. We envision that the broader application of this strategy will contribute to the development of the next generation of flexible bionanoelectronics and energy storage devices.

EXPERIMENTAL SECTION

Reagents were obtained from Sigma-Aldrich unless specified otherwise. Methoxy-poly(ethylene glycol)-thiol (PEG) with a molecular weight of 5000 Da was purchased from Laysan Bio, Inc. Chloroauric acid was obtained from Alfa Aesar. For electrochemical experiments, the working solutions were prepared by diluting the stock solution with phosphate buffer solution (PBS) and water. All other chemicals used were of analytical reagent grade.

CV, EIS, and chronoamperometric experiments were performed with a CHI 660 D electrochemical workstation (CH Instrument Company). A conventional three-electrode system was adopted. The working electrodes were the graphene paper (1 cm \times 0.5 cm) and commercial smooth Au foil with the same dimension. The auxiliary and reference electrodes were Pt wire and Ag/AgCl, respectively. The scanning electron microscopy images were obtained on a FESEM instrument (JSM-6700F, Japan). Atomic force microscopy measurements were conducted on a MFP-3D microscope (Asylum research). X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were performed on a Kratos-Axis spectrometer with monochromatic Al $K\alpha$ (1486.71 eV) X-ray radiation (15 kV and 10 mA) and hemispherical electron energy analyzer. X-ray diffraction (XRD) data were recorded with an X-ray diffractometer Bruker AXS D8 using Cu $K\alpha$ radiation (40 kV, 200 mA) with a Ni filter. Raman spectra were acquired with a micro-Raman spectrometer (Reinshaw Raman Scope RM3000) in the backscattering configuration using an Ar-ion laser with wavelength 514.5 nm. All measurements were conducted at room temperature.

Gold nanoparticles of 14 nm were synthesized using standard citrate reduction. Gold nanoparticles coated with PEG and PMMAVP were synthesized in two steps: first, PEG and an atom

transfer radical polymerization (ATRP) initiator 2,2'-dithiobis[1-(2-bromo-2-methyl-propionyloxy)] ethane (DTBE) were coated on the nanoparticle through ligand exchange; second, the coated nanoparticles were used to initiate the ATRP of MMA and 4VP monomers.⁴³ In the two-phase system of chloroform and water, the nanoparticles stayed in chloroform. Hexane (hexane/chloroform = 4:1, v/v) was added and the mixture was gently shaken to induce the interfacial assembly of the nanoparticles.³⁶

The graphite oxide (GO) was synthesized from synthetic graphite powder based on a modified Hummers method. Then the exfoliation of GO was achieved by ultrasonication of the dispersion for 2 h. GO paper was prepared by evaporation-assisted self-assembly process. In details, the aqueous dispersion of GO nanosheets was placed in a casting mold made of polytetrafluoroethylene (PTFE). After water was completely removed through slow evaporation at room temperature, freestanding GO paper was peeled off from the low-surface energy PTFE substrate, and then was processed for further uses. The 2D-assembly of amphiphilic gold nanoparticles was prepared according to our recent work,^{36,40,44} and then transferred on the surface of GO paper by dip-coating. Then the papers were cut into small pieces of specific dimensions as electrodes for electrochemical reduction.^{41–43} The electrochemical reduction of GO paper and Au-GO paper was performed at a constant potential ($-1.5 \text{ V vs Ag/AgCl}$) in 0.1 M PBS (pH = 7.0). A piece of Au foil was used to connect the GO paper and the clips, and the temperature of the solution was maintained at 80 $^\circ\text{C}$ in order to accelerate the reaction rate. All the modified electrodes were washed carefully with redistilled water and then dried at room temperature.

HepG2 cells were obtained from ATCC (USA), and the cells were maintained in Delbecco's modified minimum essential medium

at 37 °C (5% CO₂) and subcultured every 3 days. To detect the secretion of H₂O₂ by live cell, the cells were grown in a 24-well plate to 80% confluency, and a conventional three-electrode system with the graphene paper (1 cm × 0.5 cm) as the working electrode was adopted for the electrochemical experiments (As shown in Figure 1). Cytotoxicity of the Au-rGO paper electrode was evaluated using a standard cell counting Kit-8 (CCK-8) assay in a 96-well plate.⁵² One piece of Au-rGO paper was added into every well tested and incubated with the HepG2 cells for 1–4 h. Afterward, CCK-8 solutions were added to each tested wells, and the absorbance of every well at 450 nm was measured using a microplate reader after 4 h incubation. The cell viability was calculated based on the ratio of the absorbance of the sample well to that of the control cell and expressed as a percentage.

Acknowledgment. H.D. thanks the program of Nanyang Assistant Professorship for financial support. This work is partly supported by AcRF grants (ARC25/08) from Ministry of Education (Singapore) to R.X.

Supporting Information Available: Additional figures as described in the text. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

REFERENCES AND NOTES

- Lu, X. M.; Xia, Y. N. *Electronic Materials: Buckling down for Flexible Electronics*. *Nat. Nanotechnol.* **2006**, *1*, 163–164.
- Pushparaj, V. L.; Shaijumon, M. M.; Kumar, A.; Murugesan, S.; Ci, L.; Vajtai, R.; Linhardt, R. J.; Nalamasu, O.; Ajayan, P. M. *Flexible Energy Storage Devices Based on Nanocomposite Paper*. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2007**, *104*, 13574–13577.
- Nishide, H.; Oyaizu, K. *Toward Flexible Batteries*. *Science* **2008**, *319*, 737–738.
- Cheung, W.; Chiu, P. L.; Parajuli, R. R.; Ma, Y.; Ali, S. R.; He, H. *Fabrication of High Performance Conducting Polymer Nanocomposites for Biosensors and Flexible Electronics: Summary of the Multiple Roles of DNA Dispersed and Functionalized Single Walled Carbon Nanotubes*. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 6465–6480.
- Sekitani, T.; Yokota, T.; Zschieschang, U.; Klauk, H.; Bauer, S.; Takeuchi, K.; Takamiya, M.; Sakurai, T.; Someya, T. *Organic Nonvolatile Memory Transistors for Flexible Sensor Arrays*. *Science* **2009**, *326*, 1516–1519.
- Chuang, M. C.; Yang, Y. L.; Tseng, T. F.; Chou, T.; Lou, S. L.; Wang, J. *Flexible Thick-Film Glucose Biosensor: Influence of Mechanical Bending on the Performance*. *Talanta* **2010**, *81*, 15–19.
- Brezesinski, T.; Wang, J.; Tolbert, S. H.; Dunn, B. *Ordered Mesoporous α -MoO₃ with Iso-oriented Nanocrystalline Walls for Thin-Film Pseudocapacitors*. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 146–151.
- Khalap, V. R.; Sheps, T.; Kane, A. A.; Collins, P. G. *Hydrogen Sensing and Sensitivity of Palladium-Decorated Single-Walled Carbon Nanotubes with Defects*. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 896–901.
- Sanles-Sobrido, M.; Correa-Duarte, M. A.; Carregal-Romero, S.; Rodríguez-González, B.; Álvarez-Puebla, R. A.; Hervés, P.; Liz-Marzán, L. M. *Highly Catalytic Single-Crystal Dendritic Pt Nanostructures Supported on Carbon Nanotubes*. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1531–1535.
- Liao, S.; Holmes, K. A.; Tsaprailis, H.; Briss, V. I. *High Performance PtRu Catalysts Supported on Carbon Nanotubes for the Anodic Oxidation of Methanol*. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3504–3505.
- Hou, Y.; Cheng, Y. W.; Hobson, T.; Liu, J. *Design and Synthesis of Hierarchical MnO₂ Nanospheres/Carbon Nanotubes/Conducting Polymer Ternary Composite for High Performance Electrochemical Electrodes*. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 2727–2733.
- Zanolli, Z.; Leghrib, R.; Felten, A.; Pireaux, J. J.; Llobet, E.; Charlier, J. C. *Gas Sensing with Au-Decorated Carbon Nanotubes*. *ACS Nano* **2011**, *5*, 4592–4599.
- Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. *Science* **2004**, *306*, 666–669.
- Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *The Rise of Graphene*. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183–191.
- Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Dommett, G. H. B.; Kohlhaas, K. M.; Zimney, E. J.; Stach, E. A.; Piner, R. D.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. D. *Graphene-Based Composite Materials*. *Nature* **2006**, *442*, 282–286.
- Geim, A. K. *Graphene: Status and Prospects*. *Science* **2009**, *324*, 1530–1534.
- Guo, S.; Dong, S.; Wang, E. *Three-Dimensional Pt-on-Pd Bimetallic Nanodendrites Supported on Graphene Nanosheet: Facile Synthesis and Used as an Advanced Nanoelectrocatalyst for Methanol Oxidation*. *ACS Nano* **2010**, *4*, 547–555.
- Yoo, E. J.; Okata, T.; Akita, T.; Kohyama, M.; Nakamura, J.; Honma, I. *Enhanced Electrocatalytic Activity of Pt Subnanoclusters on Graphene Nanosheet Surface*. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 2255–2259.
- Chen, C.; Yang, Q. H.; Yang, Y.; Lv, W.; Wen, Y.; Hou, P. X.; Wang, M.; Cheng, H. M. *Self-Assembled Free-Standing Graphite Oxide Membrane*. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3007–3011.
- Chen, H.; Müller, M. B.; Gilmore, K. J.; Wallace, G. G.; Li, D. *Mechanically Strong, Electrically Conductive, and Biocompatible Graphene Paper*. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3557–3561.
- Dikin, D. A.; Stankovich, S.; Zimney, E. J.; Piner, R. D.; Dommett, G. H. B.; Evmenenko, G.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. *Preparation and Characterization of Graphene Oxide Paper*. *Nature* **2007**, *448*, 457–460.
- Chen, Z.; Ren, W.; Gao, L.; Liu, B.; Pei, S.; Cheng, H. M. *Three-Dimensional Flexible and Conductive Interconnected Graphene Networks Grown by Chemical Vapour Deposition*. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 424–428.
- Wang, D. W.; Li, F.; Zhao, J.; Ren, W.; Chen, Z. G.; Tan, J.; Wu, Z. S.; Gentle, I.; Lu, G. Q.; Cheng, H. M. *Fabrication of Graphene/Polyaniline Composite Paper via *in Situ* Anodic Electropolymerization for High-Performance Flexible Electrode*. *ACS Nano* **2009**, *3*, 1745–1752.
- Choi, B. G.; Park, H.; Park, T. J.; Yang, M. H.; Kim, J. S.; Jang, S. Y.; Heo, N. S.; Lee, S. Y.; Kong, J.; Hong, W. H. *Solution Chemistry of Self-Assembled Graphene Nanohybrids for High-Performance Flexible Biosensors*. *ACS Nano* **2010**, *4*, 2910–2918.
- Guo, S.; Dong, S.; Wang, E. *Three-Dimensional Pt-on-Pd Bimetallic Nanodendrites Supported on Graphene Nanosheet: Facile Synthesis and Used as an Advanced Nanoelectrocatalyst for Methanol Oxidation*. *ACS Nano* **2010**, *4*, 547–555.
- Guo, S.; Wen, D.; Zhai, Y.; Dong, S.; Wang, E. *Platinum Nanoparticle Ensemble-on-Graphene Hybrid Nanosheet: One-Pot, Rapid Synthesis, and Used as New Electrode Material for Electrochemical Sensing*. *ACS Nano* **2010**, *4*, 3959–3968.
- Campuzano, S.; Wang, J. *Nanobioelectroanalysis Based on Carbon/Inorganic Hybrid Nanoarchitectures*. *Electroanalysis* **2011**, *23*, 1289–1300.
- Manna, L.; Scher, E. C.; Alivisatos, A. P. *Synthesis of Soluble and Processable Rod-, Arrow-, Teardrop-, and Tetrapod-Shaped CdSe Nanocrystals*. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12700–12706.
- Yu, A.; Liang, Z.; Cho, J.; Caruso, F. *Nanostructured Electrochemical Sensor Based on Dense Gold Nanoparticle Film*. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1203–1207.
- Kamat, P. V. *Graphene-Based Nanoarchitectures. Anchoring Semiconductor and Metal Nanoparticles on a Two-Dimensional Carbon Support*. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 520–527.
- Wang, H.; Cui, L. F.; Yang, Y.; Casalongue, H. S.; Robinson, J. T.; Liang, Y.; Cui, Y.; Dai, H. *Mn₃O₄-Graphene Hybrid as a High-Capacity Anode Material for Lithium Ion Batteries*. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13978–13980.
- Vinodgopal, K.; Neppolian, B.; Lightcap, I. V.; Grieser, F.; Ashokkumar, M.; Kamat, P. V. *Sonolytic Design of Graphene-Au Nanocomposites. Simultaneous and Sequential Reduction*

- of Graphene Oxide and Au(III). *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1987–1993.
33. Zhang, S.; Shao, Y.; Liao, H.; Liu, J.; Aksay, I. A.; Yin, G.; Lin, Y. Graphene Decorated with PtAu Alloy Nanoparticles: Facile Synthesis and Promising Application for Formic Acid Oxidation. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1079–1081.
 34. Liu, J.; Fu, S. H.; Yuan, B.; Li, Y. L.; Deng, Z. X. Toward a Universal “Adhesive Nanosheet” for the Assembly of Multiple Nanoparticles Based on a Protein-Induced Reduction/Decoration of Graphene Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7279–7281.
 35. Goncalves, G.; Marques, P. A. A. P.; Granadeiro, C. M.; Nogueira, H. I. S.; Singh, M. K.; Gracio, J. Surface Modification of Graphene Nanosheets with Gold Nanoparticles: The Role of Oxygen Moieties at Graphene Surface on Gold Nucleation and Growth. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4796–4802.
 36. Cheng, L.; Liu, A.; Peng, S.; Duan, H. W. Responsive Plasmonic Assemblies of Amphiphilic Nanocrystals at Oil–Water Interfaces. *ACS Nano* **2010**, *4*, 6098–6104.
 37. Lin, Y.; Skaff, H.; Emrick, T.; Dinsmore, A. D.; Russell, T. P. Nanoparticle Assembly and Transport at Liquid–Liquid Interfaces. *Science* **2003**, *299*, 226–229.
 38. Duan, H. W.; Wang, D. Y.; Sobal, N. S.; Giersig, M.; Kurth, D. G.; Möhwald, H. Magnetic Colloidosomes Derived from Nanoparticle Interfacial Self-Assembly. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 949–952.
 39. Arumugam, P.; Patra, D.; Samanta, B.; Agasti, S. S.; Subramani, C.; Rotello, V. M. Self-Assembly and Cross-Linking of FePt Nanoparticles at Planar and Colloidal Liquid–Liquid Interfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10046–10047.
 40. Guo, H. L.; Wang, X. F.; Qian, Q. Y.; Wang, F. B.; Xia, X. H. A Green Approach to the Synthesis of Graphene Nanosheets. *ACS Nano* **2009**, *3*, 2653–2659.
 41. Gao, H.; Xiao, F.; Ching, C. B.; Duan, H. W. One-Step Electrochemical Synthesis of PtNi Nanoparticle–Graphene Nanocomposites for Nonenzymatic Amperometric Glucose Detection. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 3049–3057.
 42. Shao, Y.; Wang, J.; Engelhard, M.; Wang, C.; Lin, Y. Facile and Controllable Electrochemical Reduction of Graphene Oxide and Its Applications. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 743–748.
 43. Song, J.; Cheng, L.; Liu, A.; Yin, J.; Kuang, M.; Duan, H. W. Plasmonic Vesicles of Amphiphilic Gold Nanocrystals: Self-Assembly and External-Stimuli-Triggered Destruction. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10760–10763.
 44. Cheng, L.; Song, J.; Yin, J.; Duan, H. W. Self-Assembled Plasmonic Dimers of Amphiphilic Gold Nanocrystals. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2258–2262.
 45. Jasuja, K.; Berry, V. Implantation and Growth of Dendritic Gold Nanostructures on Graphene Derivatives: Electrical Property Tailoring and Raman Enhancement. *ACS Nano* **2009**, *3*, 2358–2366.
 46. Lee, J.; Shim, S.; Kim, B.; Shin, H. S. Surface-Enhanced Raman Scattering of Single- and Few-Layer Graphene by the Deposition of Gold Nanoparticles. *Chem.—Eur. J.* **2011**, *17*, 2381–2387.
 47. Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications [M]*, 2nd ed.; Wiley: New York, 2001.
 48. Brennan, J. L.; Branham, M. R.; Hicks, J. F.; Osisek, A. J.; Donkers, R. L.; Georganopoulou, D. G.; Murray, R. W. Electron Hopping Dynamics in Monolayer-Protected Au Cluster Network Polymer Films by Rotated Disk Electrode Voltammetry. *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 5611–5619.
 49. Mirkhalaf, F.; Schiffrin, D. J. Electrocatalytic Oxygen Reduction on Functionalized Gold Nanoparticles Incorporated in a Hydrophobic Environment. *Langmuir* **2010**, *26*, 14995–15001.
 50. Zhao, J.; Bradbury, C. R.; Fermín, D. J. Long-Range Electronic Communication between Metal Nanoparticles and Electrode Surfaces Separated by Polyelectrolyte Multilayer Films. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 6832–6841.
 51. Luo, Y.; Liu, H.; Rui, Q.; Tian, Y. Detection of Extracellular H₂O₂ Released from Human Liver Cancer Cells Based on TiO₂ Nanoneedles with Enhanced Electron Transfer of Cytochrom c. *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 3035–3041.
 52. Liu, A. P.; Peng, S.; Soo, J. C.; Kuang, M.; Chen, P.; Duan, H. W. Quantum Dots with Phenylboronic Acid Tags for Specific Labeling of Sialic Acids on Living Cells. *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 1124–1130.