

氧化石墨烯/壳聚糖复合薄膜材料的制备及其非线性光限幅效应的研究*

陆晶晶 冯苗 詹红兵[†]

(福州大学材料科学与工程学院, 福州 350108)

(2012年6月27日收到; 2012年7月26日收到修改稿)

石墨烯及其衍生物作为新型碳纳米结构, 由于其优异的光限幅性能而受到广泛关注, 但现有的工作多侧重于其在液相体系中光限幅效应及其起因研究. 本文以壳聚糖为成膜基质, 将氧化石墨烯 (GO) 与壳聚糖 (CS) 在液相中均匀共混后成膜, 对比研究 GO 溶液和 GO-CS 复合膜的光限幅效应及其起因. 结果表明在线性透过率相同的情况下, GO 在固相基质中表现出比液相基质更强的光限幅效应和更弱的非线性散射. 这说明不同于碳纳米管简单的非线性散射, 在 GO 中可能存在多种非线性光学效应.

关键词: 氧化石墨烯, 壳聚糖, 非线性光学, 光限幅

PACS: 42.65.-k, 78.66.-w, 81.05.Zx

DOI: 10.7498/aps.62.014204

1 引言

随着激光在科技和生产生活中的应用日趋广泛, 激光防护的重要性越显突出, 其对材料的性能要求也越来越高. 光限幅材料基于非线性光学原理, 产生机理主要有非线性吸收、非线性折射或非线性散射等, 表现为常光照射下的高透过率和高强度激光照射下的低透过率, 是实现激光防护的理想选择^[1,2]. 理想的光限幅材料要求响应速度快、限幅阈值低、损伤阈值高、限幅波段宽并不影响系统本身视觉. 具有光限幅效应的材料主要集中在有机染料 (如金属酞菁/卟啉配合物及其衍生物^[3,4]、富勒烯及其衍生物^[5])、金属/半导体的纳米颗粒^[6-10]、碳纳米结构 (包括零维的碳点^[11]、一维的碳纳米管^[12-15]、二维的石墨烯^[16-20]) 和金属团簇聚合物等^[21]. 其中, 石墨烯及其衍生物作为新型碳纳米结构, 由于其优异的光限幅性能而

受到广泛关注. 但现有的工作多数侧重于其在液相体系中光限幅效应及其起因研究, 而对实现其薄膜化进而器件化的研究则刚刚起步.

壳聚糖 (聚葡萄糖胺 (1-4)-2-胺基-B-D 葡萄糖, CS) 是一种半透明状白色或灰白色的天然线性阳离子生物聚合物, 略有珍珠光泽, 含有大量的胺基、羧基等亲水性基团, 在自然界中含量丰富. 它成本低廉、成膜性好、膜透明无色或略带黄色, 无毒、易于生物降解, 是一种环境友好材料, 在生物、医药、化工、食品等领域都有广泛应用^[22]. 其在材料科学中多作为复合材料的成膜基质使用. 氧化石墨烯 (graphene oxide, GO) 表面的—COO—等负离子基团借助于氢键和静电相互作用力与 CS 基质中的—NH₃⁺等正离子基团紧密结合^[23,24], 有利于实现 GO 在 CS 基质中的均匀、无团聚掺杂.

本文以 CS 为成膜基质, 将 GO 与 CS 在液相中均匀共混后成膜, 对比研究 GO 溶液和 GO-CS 复合膜的光限幅效应及其起因.

* 国家自然科学基金 (批准号: 51172045)、高等学校博士学科点专项科研基金 (新教师类) (批准号: 20113514120006) 和福建省自然科学基金 (批准号: 2012J05113) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: hbzhan@fzu.edu.cn

2 实验部分

2.1 样品制备

2.1.1 化学试剂

石墨粉末粒度为 $0.45\ \mu\text{m}$, Sigma 公司生产, 分析纯. 其他均为国药分析纯试剂, 包括浓硫酸、高锰酸钾、过氧化氢、盐酸、壳聚糖(脱乙酰度 $> 85\%$)、冰醋酸.

2.1.2 GO 的制备

采用改进的 Hummers 法制备 GO^[20]: 取 110 mL 浓 H_2SO_4 加入洁净的烧杯中, 在磁力搅拌器上搅拌, 加入石墨 5 g, 然后缓慢加入 15 g KMnO_4 , 约半小时加完. 持续搅拌反应 4 h, 溶液呈紫绿色. 缓慢加入 220 mL 去离子水, 保持温度 $100\ ^\circ\text{C}$ 以下. 逐滴加入双氧水 (5%) 直到反应液变成金黄色. 反应后的溶液反复抽滤洗涤, 直至滤液中检测无白色沉淀生成, 即无 SO_4^{2-} 存在, 样品在 $55\ ^\circ\text{C}$ 左右温度下烘干, 待用. 注意: 加入试剂 (KMnO_4 、去离子水、双氧水) 时务必缓慢加入, 控制好反应液温度. 将制得的样品称取一定量溶于去离子水中, 在超声波振荡器中超声 2 h, 得到分散均匀、稳定的 GO 溶液.

2.1.3 GO-CS 复合膜的制备

取不同浓度的 GO 溶液 (0.05 g/100 mL, 0.1 g/100 mL, 对应掺杂浓度为 1 wt%, 2 wt%), 加入冰醋酸 2.5 mL, 再缓慢加入 CS 5 g, 持续用磁力搅拌直至分散均匀. 然后进行超声、静置, 完全排除气泡. 用精密数控台式提拉机 (武汉蓝丹科技有限公司, RZ-1 型) 进行提拉, 在载玻片上成膜, 自然晾干后揭下薄膜即可.

2.2 测试与表征

采用日本电子 JEOL 公司 JEM2010 透射电子显微镜 (TEM) 观察 GO 样品的形貌. 将样品滴加到铜网膜上, 干燥后, 放入电镜的样品腔中观察, 电镜工作电压为 200 kV.

采用岛津 Shimadzu UV-2450 紫外可见 (UV-vis) 分光光度计测试样品的线性光学性能. 液体样品注入光程为 10 mm 的石英比色皿中测试, 固体样品直接测试.

采用开孔 z 扫描系统测试样品的非线性光学效应. 光源为高斯脉冲激光, 由一台调 Q Nd: YAG 脉冲激光器产生, 波长为 532 nm, 脉宽为 8 ns, 重复频率为 1 Hz. 通过一个焦距为 30 cm 的凸透镜汇

聚用于测试, 并在与 z 轴成 45° 角的直线位置采集散射光强信号. 溶液样品盛放在 1 mm 的石英比色皿中, 通过稀释调节浓度使其线性透过率达到需要值. 薄膜样品直接夹持在样品架上, 测试并记录其线性透过率. 采用 Ophir PE25 能量探测器记录样品由焦点左侧 ($-z = 80\ \text{mm}$) 向焦点 ($z = 0$) 及焦点右侧 ($+z = 80\ \text{mm}$) 移动过程中不同位置处的透射能量和散射能量, 得到非线性光学的 z 扫描曲线. 通过调节不同入射能量由小到大变化, 记录不同的透射能量得到光限幅效应曲线, 每个测试点均取十次测试结果的平均值.

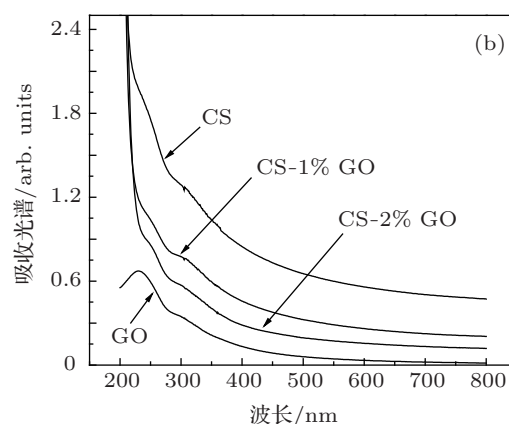
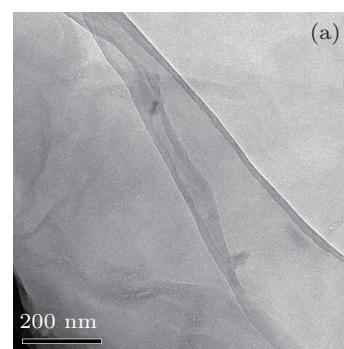


图 1 (a) GO 的 TEM 照片; (b) GO, CS 及 GO-CS 复合膜的 UV-vis 吸收光谱

3 分析与讨论

图 1 (a) 和 1(b) 分别为 GO 的 TEM 图像和 GO, CS 及 GO-CS 复合膜的 UV-vis 吸收光谱. 图 1(a) 表明所制备的 GO 样品呈半透明状, 面积较大, 约在微米级. 有褶皱和卷曲, 这是由于氧化石墨烯中 sp^3 杂化碳原子的引入导致平面状 sp^2 结构出现扰动, 以保证热力学稳定自发形成的堆垛和翘曲. 图 1(b) 中 GO 在 230 nm 和 300 nm 处有一个较为尖锐的吸收峰和一个较为平坦的吸收伴峰, 分别起因于 C—C 键的 $\pi-\pi^*$ 跃迁和 C=O 键的 $n-\pi^*$ 跃迁^[19]. CS

在 UV-vis 基本没有吸收, 与 GO 复合后, 其复合膜在 230 nm 和 300 nm 处出现微弱的归属于 GO 的特征吸收, 证明 GO 的成功掺杂.

图 2(a) 和 2(b) 分别为纯 CS 及不同掺杂浓度 GO-CS 复合膜 (1 wt%, 2 wt% GO) 的开孔 z 扫描 (入射能量为 400 μJ) 和光限幅曲线. 纯 CS 及 1 wt%, 2wt% GO 掺杂浓度 GO-CS 复合膜的线性透过率分别为 95%, 55%, 38%. 图 2 表明, 对于纯 CS 膜, 样品的归一化透过率始终保持为 1, 不随样品位置和入射能量密度的增大而改变. 而对于 GO-CS 复合膜, 图 2(a) 中开孔 z 扫描曲线表现出明显的吸收谷, 掺杂浓度为 1 wt%, 2 wt% GO 时, 其归一化透过率分别降低至约 0.3 和 0.2; 图 2(b) 中入射能量密度增大到 0.1 J/cm^2 时, 归一化透过率开始明显下降, 掺杂浓度为 1 wt%, 2 wt% GO 时, 其光限幅阈值 (归一化透过率为 0.5 时对应的入射能量密度) 分别为 0.35 J/cm^2 , 0.18 J/cm^2 . 说明 GO 的掺杂使得原本没有非线性和光限幅效应的 CS 膜呈现明显的非线性和光限幅效应, 且掺杂浓度越大效果越显著.

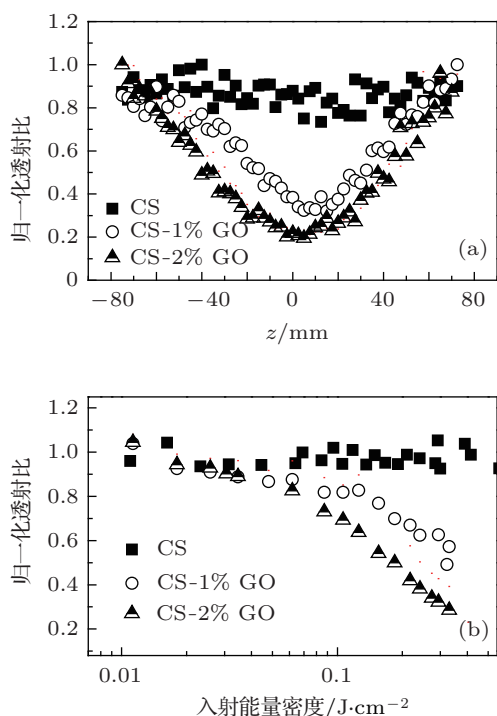


图 2 CS 和 GO-CS 复合膜的 (a) 开孔 z 扫描曲线和 (b) 光限幅曲线

为进一步研究 GO 在固相 CS 薄膜中非线性效应的起因及其与液相基质中的差异, 对掺杂浓度为 1 wt% 的 GO-CS 复合膜和 GO 水溶液同时进行 z 扫描测试, 入射能量为 400 μJ . 由于薄膜的线性透过率无法调整, 将 GO 水溶液的线性透过率调整至

55%, 与薄膜的线性透过率相同, 以进行对比研究. 图 3(a) 和图 3(b) 分别为 z 扫描测试所得 GO-CS 复合膜和 GO 水溶液的归一化透过率和散射曲线. 图 3(a) 表明两个样品在向焦点移动时均出现明显吸收谷, 是典型的光限幅材料的特征. 从谷的深度来看, 在线性透过率均为 55% 的情况下, GO 水溶液和 GO-CS 的谷值分别为约 0.4 和 0.3, 说明相比于液相基质, GO 在固相基质中表现出更强烈的非线性光学效应.

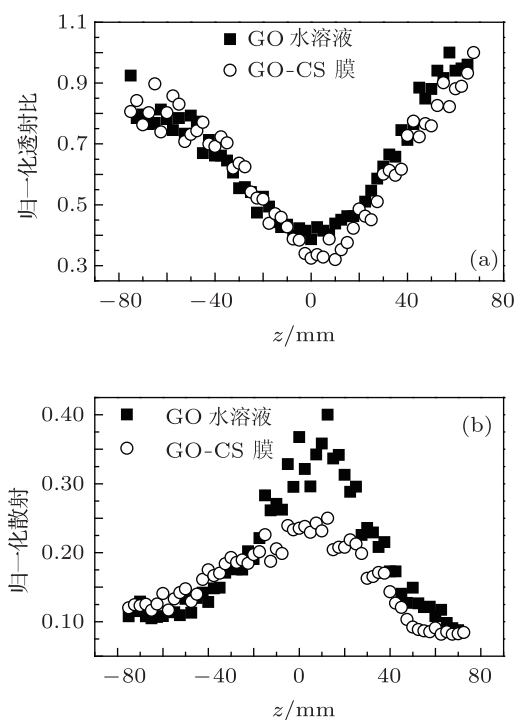


图 3 GO-CS 复合膜和 GO 水溶液的 (a) 归一化透过率和 (b) 散射曲线

为探究这个非线性光学效应, 同时测量在 z 扫描过程中样品散射信号的强弱. 一般认为, 非线性散射是石墨烯及碳纳米管等碳纳米材料非线性光学效应产生的主要原因 [12]. 利用材料中的吸光物质产生对入射光的散射效应, 是与入射激光能流有关的物理过程, 通常依赖于材料中基质部分的性质. 其散射过程包括两个步骤: 一是激光作用下首先产生等离子体, 直接作为散射中心散射入射光; 二是光被吸收后部分以热的形式扩散, 使周围的基质局部受热, 如果是液体基质, 会使局部温度达到沸点产生微气泡, 气液界面形成散射中心散射部分激光, 降低透过率. 如图 3(b) 所示, 样品在靠近焦点时表现为明显的非线性散射峰. 在远离焦点位置, 当入射能量密度较低时, 散射信号几乎不变, 呈线性. 随着样品朝焦点处移动, 入射能量密度不断增加, 散

射效应越来越强,在焦点处能流密度最大,出现散射峰.再次远离焦点时,散射信号重新恢复到线性区.比较两者的散射峰值,GO水溶液的峰值明显大于GO-CS复合膜,说明GO在水溶液中比在CS复合膜中散射效应更显著.这与非线性散射的产生机理是完全吻合的:液体介质(水溶液)在激光作用下除等离子体的一级散射外,还有微气泡的二级散射中心;而在复合膜基质中则只有等离子体的一级散射,无法形成微气泡的二级散射中心.但是,如前所述,图3(a)又表明,相比于液相基质,GO在固相基质中表现出更强烈的非线性光学效应.这说明,GO在固相基质的非线性光学效应可能起因于其他机理,如非线性吸收.已有研究表明,对于石墨烯复合材料的光限幅产生机理而言,基质的影响比石墨烯直接功能化的影响大^[2].二维纳米片状结构的GO在聚合物基质中分散后,其片层状上的 π - π 键堆积、静电吸附或者边缘上的羰基、羟基等与高

分子基质相互作用.GO片层分散在聚合物基质中,不易团聚,保留了大的比表面积与聚合物基质接触.通过二者之间的电子供给传递或基质中小的 π 电子系统和GO中大的 π 电子系统协同作用增大激发态吸收截面,加强了复合材料中的激发态吸收.

4 结论

z扫描的测试结果表明,GO的掺杂使得原本没有非线性和光限幅效应的CS膜呈现明显的非线性和光限幅效应,且掺杂浓度越大效果越显著.对比研究GO在固相CS薄膜中非线性效应的起因及其与液相基质中的差异,发现在线性透过率相同的情况下,GO在固相基质中表现出比液相基质更强烈的非线性光学效应.而非线性散射的测试结果表明,GO在固相基质中的散射明显弱于液相基质,说明GO在复合体系中至少同时存在非线性散射和非线性吸收两种非线性光学效应.

-
- [1] Loh K P, Bao Q L, Eda G 2010 *Nat. Chem.* **2** 1015
 [2] Lim G K, Chen Z L, Clark J 2011 *Nat. Photon.* **5** 554
 [3] Chen Y, Hanack M, Araki Y 2005 *Chem. Soc. Rev.* **34** 517
 [4] Krivokapic A, Anderson H L, Bourhill G 2001 *Adv. Mater.* **13** 652
 [5] Song Y L, Fang G Y, Wang Y X 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 332
 [6] Pan H, Chen W Z, Feng Y P 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 223106
 [7] Jia W L, Douglas E P, Guo F G 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 6326
 [8] Feng M, Zhan H B, Miao L 2010 *Nanotechnology* **21** 185707
 [9] Feng M, Zhan H B, Miao L 2010 *ACS Appl. Mater. Interf.* **2** 1129
 [10] Zheng C, Du Y H, Feng M 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 143108
 [11] Xie Z, Wang F, Liu C Y 2012 *Adv. Mater.* **24** 1716
 [12] Chen Y, Lin Y, Liu Y 2007 *J. Nanosci. Nanotech.* **7** 1268
 [13] Zheng C, Feng M, Zhan H B 2010 *Carbon* **48** 3750
 [14] Feng M, Sun R Q, Zhan H B 2010 *Carbon* **48** 1177
 [15] Zheng C, Feng M, Du Y H 2009 *Carbon* **47** 2889
 [16] Xu Y F, Liu Z B, Zhang X L 2009 *Adv. Mater.* **21** 1275
 [17] Wang J, Hernandez Y, Lotya M 2009 *Adv. Mater.* **21** 2430
 [18] Zhu J H, Li Y X, Chen Y 2011 *Carbon* **49** 1900
 [19] Feng M, Sun R Q, Zhan H B 2010 *Nanotechnology* **21** 075601
 [20] Feng M, Zhan H B, Chen Y 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 033107
 [21] Yang J Y, Gu J H, Song Y L 2007 *J. Phys. Chem.* **111** 7987
 [22] Rinaudo M 2006 *Prog. Polym. Sci.* **31** 603
 [23] Yang X M, Tu Y F, Li L, Shang S M, Tao X M 2010 *Appl. Mater. Interf.* **2** 1707
 [24] Pan Y Z, Wu T F, Bao F Q, Li L 2011 *Carbohydr. Polym.* **83** 1908

Preparation of graghene oxide/chitosan composite films and investigations on their nonlinear optical limiting effect*

Lu Jing-Jing Feng Miao Zhan Hong-Bing[†]

(College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

(Received 27 June 2012; revised manuscript received 26 July 2012)

Abstract

As a new kind of carbon nanostructured material, graphene and its derivatives have attracted extensive attention owing to their outstanding optical limiting (OL) properties. However, most of the current studies concentrate on liquid matrix. In this work, we use chitosan (CS) as matrix and homogeneously disperse graphene oxide (GO) into it to prepare GO-CS composite films. We comparatively study the different OL effects and mechanisms of GO in liquid and solid matrix. The results show that GO presents stronger nonlinear optical effect and weaker nonlinear optical scatter, which indicates that different from carbon nanotubes, GO may possess multi sort of nonlinear optical effects.

Keywords: graphene oxide, chitosan, nonlinear optic, optical limiting

PACS: 42.65.-k, 78.66.-w, 81.05.Zx

DOI: 10.7498/aps.62.014204

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51172045), the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education, China (Grant No. 20113514120006) and the Natural Science Foundation of Fujian Province, China (Grant No. 2012J05113).

[†] Corresponding author. E-mail: hbzhan@fzu.edu.cn