

基于温度的亚稳态氧化石墨烯性能

莫佳伟 裘银伟 伊若冰 吴俊 王志坤 赵丽华

Temperature-dependent properties of metastable graphene oxide

Mo Jia-Wei Qiu Yin-Wei Yi Ruo-Bing Wu Jun Wang Zhi-Kun Zhao Li-Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 156501 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190670

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190670>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氧化石墨烯基功能纸的简易制备和染料吸附性能

Functional tissues based on graphene oxide: facile preparation and dye adsorption properties

物理学报. 2016, 65(14): 146802 <https://doi.org/10.7498/aps.65.146802>

还原温度对氧化石墨烯结构及室温下H₂敏感性能的影响

Effect of reduction temperature on structure and hydrogen sensitivity of graphene oxides at room temperature

物理学报. 2017, 66(8): 080701 <https://doi.org/10.7498/aps.66.080701>

双酚A在氧化石墨烯表面吸附的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulations of the adsorption of bisphenol A on graphene oxide

物理学报. 2016, 65(13): 133102 <https://doi.org/10.7498/aps.65.133102>

聚酰亚胺/功能化石墨烯复合材料力学性能及玻璃化转变温度的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation on the glass transition temperature and mechanical properties of polyimide/functional graphene composites

物理学报. 2017, 66(22): 227101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.227101>

基于氧化石墨烯的瓦级调Q锁模Tm: LuAG激光器

Watt-level passively Q-switched mode-locked Tm: LuAG laser with graphene oxide saturable absorber

物理学报. 2019, 68(10): 104207 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182224>

通过光致还原调制氧化石墨烯寿命并用于微纳图形制备

Lifetime modulation of graphene oxide film by laser direct writing for the fabrication of micropatterns

物理学报. 2018, 67(6): 066802 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172331>

基于温度的亚稳态氧化石墨烯性能*

莫佳伟¹⁾ 裘银伟¹⁾ 伊若冰²⁾ 吴俊¹⁾ 王志坤¹⁾ 赵丽华^{1)†}

1) (浙江农林大学理学院, 杭州 311300)

2) (上海大学上海射线应用研究所, 上海 200444)

(2019年5月5日收到; 2019年5月26日收到修改稿)

单片层氧化石墨烯由于其优异的物理化学性能, 在离子和分子筛选、水脱盐和净化、气体分离、生物传感、质子导体、锂电池和超级电容等领域有巨大的潜在应用. 然而普遍采用的 Hummers 法等化学、物理方法制备的氧化石墨烯是一种亚稳态材料. 其最终形态的物理化学性能的转变与调控至关重要, 亟需系统研究. 本文采用恒温处理方法对氧化石墨烯亚稳态的转变进行调控, 利用 X 射线光电子吸收谱、傅里叶红外吸收谱、扫描电子显微镜等方法检测氧化石墨烯含氧基团的含量、类型和形貌与温度的变化关系, 并利用 Zeta 电位、紫外吸收谱、拉力测试分析温度对氧化石墨烯在转变过程中的溶液悬浮稳定性、光子能带、拉伸强度等性能的影响. 所得定量测试结果发现, 氧化石墨烯亚稳态的转变过程中存在环氧减少、羟基增加, 以及整体含氧量下降的现象, 而在此过程中氧化石墨烯的单片层形貌并无明显变化. 但是这种结构的转变使得悬浮液黏稠度和亲水性大幅度增强, 能带减小和拉伸强度增强效应明显. 而当转变过程足够长时, 氧化石墨烯的亲水性转而下降, 并出现沉淀现象, 表明羟基之间进一步发生了脱水转变. 另外, 本文还分析了恒温处理的时间、悬浮液的浓度对这种转变过程的影响. 相关研究结果有利于理解亚稳态氧化石墨烯悬浮液随温度变化的性能转变, 对氧化石墨烯具体应用有一定参考价值.

关键词: 氧化石墨烯, 亚稳态, 基团转变**PACS:** 65.80.Ck, 78.67.Wj, 64.60.My**DOI:** 10.7498/aps.68.20190670

1 引言

氧化石墨烯 (graphene oxide) 由于其单原子的大比表面片状结构^[1]、优异的物化性能、较好的水溶性和相对低廉的成本, 在太阳能电池^[2]、药物运输^[3]、离子检测、活细胞成像、蛋白质测定等方面显现出广阔的应用前景^[4]. 氧化石墨烯的含氧量、含氧类型与其机械强度、导电、热传导和吸附等性能有直接的关系^[5]. 例如含氧基团的引入会极大提高氧化石墨烯的亲水性, 使其在水溶液中具有很好的分散性. 此外含氧基团也提供了嫁接如生物相容性基团等各种官能团的可能, 从而可以将其应用于

生物学领域^[6]. 同时, 由于具有较好的分散性, 氧化石墨烯片层易于在溶液中自组装成薄膜, 从而有用于膜分离的可能性^[7], 因此人们在脱盐、有机物分离、气体筛选等膜分离领域的应用展开了广泛的研究^[8,9].

虽然氧化石墨烯悬浮液较为稳定, 但相关研究表明, 氧化石墨烯表面的羟基和环氧基等含氧基团并不是随机分布, 而是趋向于高度的局域性, 并且在片层的边缘极易引入羧基和羰基, 使得基团活性得到显著增强^[10,11]. 同时有理论计算表明, 石墨烯表面可能发生环氧开环和羟基脱水等基团转变^[12]. 因此, 由于氧化石墨烯自身的亚稳态, 再考虑到氧化石墨烯不同的制备方法、实验条件以及不同的石

* 国家自然科学基金 (批准号: U1832150) 和国家级大学生创新创业训练计划 (批准号: 110-2013200055) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lhzhao8160@126.com

墨来源所导致的氧化石墨烯的含氧量和结构等差异,使得氧化石墨烯悬浮液不同批次、不同制备时间的含氧量、亲水性、电学等性能差异较大,对基于氧化石墨烯的应用研究造成了严重的阻碍^[13,14],而现有研究中对氧化石墨烯悬浮液在存储过程中的基团演变及性能的变化仍未有深入的研究和理解。

为解决上述问题,本文通过给定恒温以加速氧化石墨烯亚稳态的变化,对其含氧基团含量和类型、悬浮稳定性、光子能带、以及制备成膜的拉伸强度的结构和性能的变化与不同悬浮液浓度条件下恒温过程的关系进行研究. 所得结果表明,经过 50 °C 和 70 °C 恒定温度处理 3 d 后,氧化石墨烯溶液宏观表现出流动性下降、黏度明显上升和颜色趋深等现象. 随后的扫描电子显微镜 (SEM) 片层形貌扫描检测结果显示,不同温度处理后片层并没有明显结构差异. 进一步的 X 射线光电子吸收谱 (XPS) 和红外光谱检测显示氧化石墨烯的含氧基团产生了环氧基团减少和羟基增加的自发状态转变. Zeta 电位、紫外吸收谱、拉力测试结果表明氧化石墨烯在转变过程中其悬浮稳定性显著增强、光子带隙减小且拉力强度明显提升. 90 °C 恒温处理实验显示该温度下氧化石墨烯有一定程度的还原,表现为出现团聚沉淀、环氧和羟基的含量整体减少^[15]. 长时间恒定温度条件下,氧化石墨烯溶液出现明显团聚沉淀,显示其羟基进一步被脱水还原. 此外,在恒定温度条件下,随着氧化石墨烯悬浮液的浓度降低,其光子带隙也随之减小,表明这种亚稳态的转变和悬浮浓度存在一定的线性关系. 因此,通过控制施加恒温的大小和时间,氧化石墨烯自发转化的程度可被定量调控,并获得片层间作用更强的氧化石墨烯悬浮液. 本文的研究结果对亚稳态氧化石墨烯悬浮液的状态转化,及其物理和化学性质演变的探究及调控具有一定的指导意义。

2 实验

氧化石墨烯悬浮液采用改良的 Hummers 法进行制备. 首先将 2.5 g 的过硫酸钾和 2.5 g 的五氧化二磷溶于 12 mL 的 18.4 mol/L 浓硫酸中,加热到 80 °C. 将 3 g 经过充分研磨的天然石墨粉末加入到上述的溶液中,在 80 °C 恒温条件下搅拌 4.5 h 进行冷却,待温度降至室温用 500 mL 的去离子水

稀释并静置过夜;然后去除上清液,并对沉淀物进行抽滤,接着置于 60 °C 真空干燥箱中充分处理,从而得到预氧化的石墨样品.

随后将预氧化的石墨样品研细后在冰浴环境下加入到 120 mL 浓度为 18.4 mol/L 的浓硫酸中搅拌 30 min. 将 15 g 高锰酸钾在玛瑙研钵中充分研磨后,小心缓慢加入溶液中. 结束后将溶液置于 35 °C 环境水浴 2 h. 然后溶液置于冰浴中小心缓慢加入 250 mL 的去离子水. 结束后在室温条件下搅拌 2 h. 然后在搅拌的情况下,加入 700 mL 去离子水后,即刻加入 20 mL 双氧水,继续搅拌 0.5 h. 室温静置一夜得到氧化石墨烯溶液.

将所得溶液去除上清液,然后加入 1 L 去离子水混合均匀,分装入离心管中,放入转速 8000 r/min 的离心机中离心 10 min. 离心结束后去除上清液,将沉积层用 1 L 浓度为 1.2 mol/L 的盐酸混合均匀后,分装入离心管中,放入转速 8000 r/min 的离心机中离心 10 min. 离心结束后去除上清液,将沉积层用 1 L 去离子水混合均匀后,分装入离心管中,放入转速 10000 r/min 的离心机中离心 10 min. 离心结束后去除上清液,将沉积层用 1 L 去离子水混合均匀,最后用功率为 300 W 的超声机进行 30 min 超声处理. 此时溶液即为氧化石墨烯悬浮液.

进行恒温处理前,将得到的氧化石墨烯悬浮液 (5 mg/mL) 分装入 15 mL 离心管中,并用封口膜密封,然后进行 30 min 超声使其分散均匀. 分别放入 50 °C, 70 °C 和 90 °C 恒温烘箱进行 72 h (3 d) 的热处理,自然冷却后得到的凝胶状溶液即为控制不同恒定温度的氧化石墨烯悬浮液.

将氧化石墨烯悬浮液 (5 mg/mL) 分装入 5 个离心管中,用封口膜密封,超声 30 min 使其分散均匀. 然后放入 70 °C 恒温烘箱分别进行 24 h (1 d), 72 h (3 d), 120 h (5 d), 240 h (10 d), 360 h (15 d) 的热处理,冷却后得到的凝胶状溶液即为控制不同恒温时间的氧化石墨烯悬浮液.

将氧化石墨烯稀释成浓度分别为 5, 2.5, 1, 0.5, 0.1 和 0.05 mg/mL 的悬浮液,并分装入各离心管中,用封口膜密封,超声 30 min 使其分散均匀. 放入 70 °C 恒温烘箱进行 72 h (3 d) 的热处理,冷却后得到的凝胶状溶液即为控制不同浓度的氧化石墨烯悬浮液.

样品检测表征仪器: DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器, SB-5200DT 超声波清洗机, Thermo

Scientific Nicolet iS10 傅里叶变换红外 (FT-IR) 光谱仪, 岛津 UV-2550 紫外-可见分光光度计, 90Plus PALS 高灵敏度 Zeta 电位及粒度分析仪, Thermo Fisher ESCALAB 250Xi 光谱仪.

3 结果与讨论

3.1 恒定温度热处理对氧化石墨烯的含氧基团的影响

为了对比温度对氧化石墨烯含氧基团的影响, 将用离心管内封装的氧化石墨烯悬浮液分别放置在 25 °C (室温), 50 °C, 70 °C 和 90 °C 四种温度条件下热处理 3 d, 结果如图 1(a) 所示. 按温度从低到高顺序, 悬浮液颜色由室温保存的棕黄色向深黑色转变; 宏观流动性显著下降, 其中 50 °C 和 70 °C (更显著) 均呈现黏稠状; 90 °C 出现团聚的颗粒和沉淀. 从颜色上分析, 温度处理后氧化石墨烯发生

了某种变化; 从流动性的变化分析, 50 °C 和 70 °C 处理后的氧化石墨烯片层之间、其和水分子之间的相互作用明显增强; 而 90 °C 热处理后的团聚沉淀现象则表明发生了一定程度的还原作用.

用 XPS 检测了恒温处理后的氧化石墨烯的元素及基团的含量, 如图 1(b) 所示. XPS 全谱扫描结果表明, 样品内除了 C 和 O 元素外并没有明显的其他元素信号. 25 °C (室温), 50 °C, 70 °C 和 90 °C 四种温度对应的 O 元素的含量分别为 32.7%, 30.7%, 29.8% 和 28%, 表明含氧量与处理温度呈现负相关关系. 对氧化石墨烯的 C 元素的 C 1s 的高分辨 XPS 能谱扫描结果如图 1(c) 所示, 其中 284.7, 286.8, 287.3 和 289.4 eV 四个能量峰分别对应 C—C/C=C, C—OH, C—O—C 和 O—C=O 基团的能量吸收特征峰^[16,17], 对其进行分峰拟合可以得到各基团的相对含量. 从图 1(d) 可知, 四种温度处理后的羟基含量分别为 27.9%, 32.0%, 34.6%

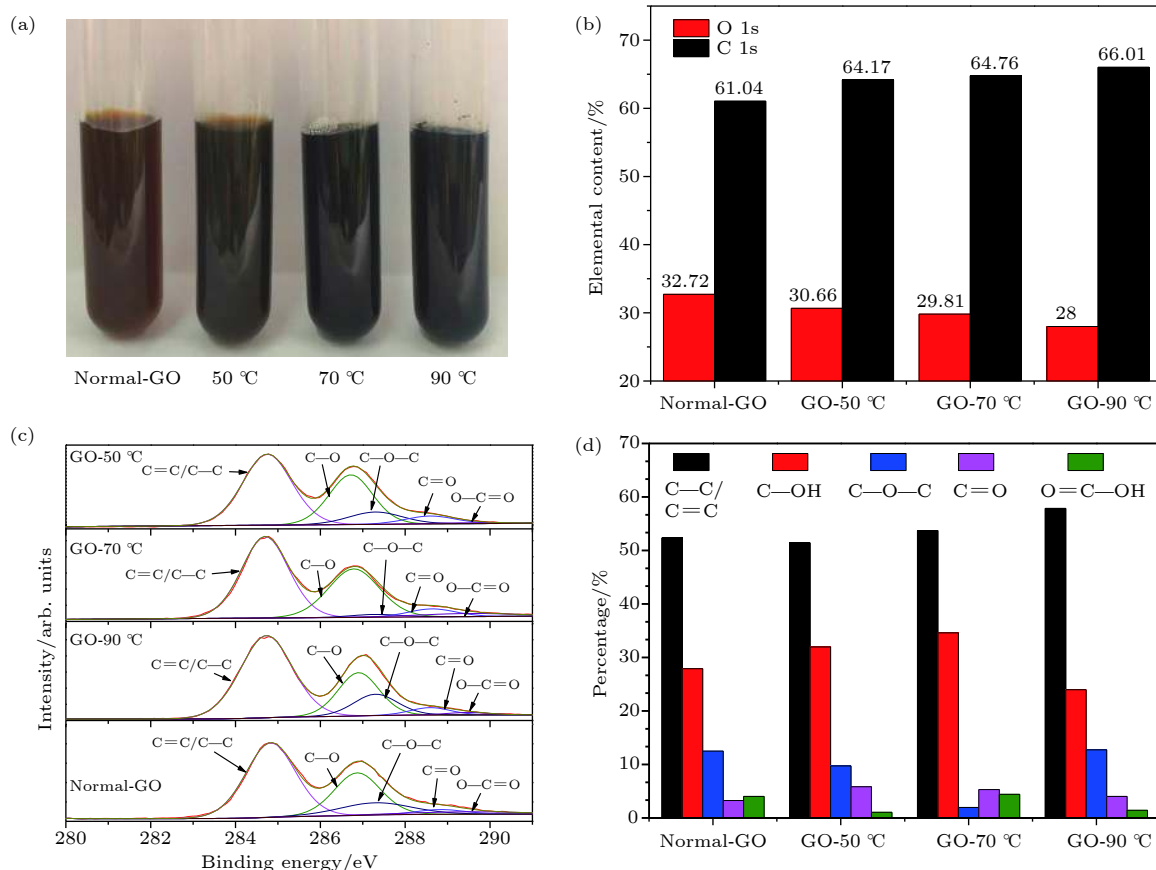


图 1 氧化石墨烯悬浮液在不同温度热处理后的状态和基团变化 (a) 不同温度处理后的溶液状态; (b) XPS 检测的 C, O 元素的原子数含量百分比; (c) C 1s 精细谱及分峰拟合; (d) 各基团的原子数含量百分比

Fig. 1. State and changing of group of the graphene oxide suspension after heat treatment at different temperatures: (a) Solution state after different temperature treatment; (b) percentage of atomic content of C and O elements detected by XPS; (c) C 1s XPS spectra and peak fitting; (d) percentage of atomic content of each group.

和 24%，而环氧的含量分别为 12.5%，9.7%，2.0% 和 12.7%。对比室温条件下，50 °C 和 70 °C 的羟基—OH 明显增加、环氧 C—O—C 显著减少；尤其是 70 °C 条件羟基—OH 增加了 6.5%，环氧 C—O—C 减少了 10.5%，表明在该温度时，C—O—C 开环转变成了—OH，整体含氧量略微减小。由于—OH 之间、以及—OH 和水分子间的氢键作用，远大于 C—O—C 和水分子间的作用^[18]，使得悬浮液变得黏稠，预示着最佳的悬浮稳定性。而在 90 °C 条件时，—OH 明显减少，C—O—C 基本不变，说明片层和水分子之间的氢键作用变弱，结果导致悬浮稳定性变差，并出现颗粒团聚和沉淀现象。结果显然表明，90 °C 热处理属于含氧基团的热还原反应，因此在本文中不再深究。

为观察氧化石墨烯单片层的形貌是否改变，在不同温度热处理后，立即对样品进行了 SEM 制样。所有样品的 SEM 制样流程和条件一致。在干燥无尘环境下，将氧化石墨烯悬浮液滴涂于洁净硅基底表面，样品在红外灯下充分烘干后，进行喷金处理，

即进行 SEM 测定。

如图 2(a) 所示，SEM 形貌检测表明，25 °C (室温)，50 °C 和 70 °C 恒温处理的氧化石墨烯单片层在 10 μm 的尺度上形貌没有明显差异，说明温度对单片层形貌的影响较小。热处理后，氧化石墨烯的悬浮稳定性、机械强度等性能明显提升。而 XPS 和红外的含氧基团含量和种类的变化表明，氧化石墨烯热处理的影响以及性能的提升主要来自于基团的转变，而不是片层的形貌。

通过 FT-IR 表征，分析样品中各种基团的特征峰的变化情况，结果如图 2(b) 所示。各含氧基团的特征频率如下：3594 cm^{-1} 处为氧化石墨烯表面的羟基—OH 吸收峰，1735 cm^{-1} 处的吸收峰主要是羧酸 O=C—OH 分子中 C=O 伸缩振动产生的；1624 cm^{-1} 吸收峰为苯环中 C=C 振动，1416 cm^{-1} 吸收峰为羧酸 O=C—OH 分子中的—OH 形变产生，1240 cm^{-1} 附近的吸收峰为环氧 C—O—C 伸缩振动^[19]。从不同温度热处理的三个平行样可以看出，3594 cm^{-1} 处的—OH 峰强接近，在 70 °C 时有

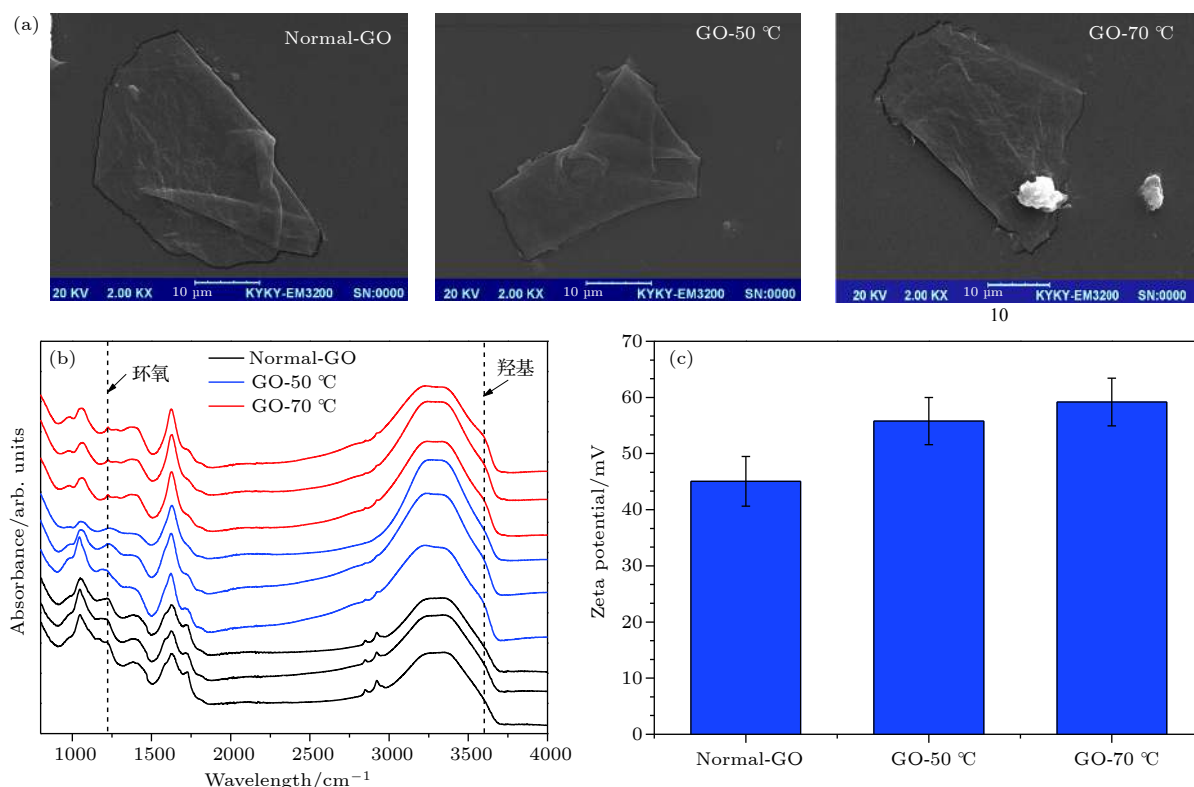


图 2 不同温度热处理后的形貌、红外光谱以及悬浮稳定性表征 (a) SEM 图像，三种温度处理后的氧化石墨烯单片层形貌；(b) 多个平行样的红外吸收光谱；(c) 三种温度处理后的氧化石墨烯悬浮液的 Zeta 电位

Fig. 2. Morphology, FT-IR spectra and suspension stability characterization after heat treatment at different temperatures: (a) SEM images, namely, the morphology of monolayer of graphene oxide after three temperature treatments; (b) FT-IR spectra of multiple parallel samples; (c) Zeta potential basic of graphene oxide after three temperature treatments.

微小的增强; 1240 cm^{-1} 附近的 C—O—C 峰强, 在 70 $^{\circ}\text{C}$ 有明显减弱, 表明 C—O—C 含量明显减少, 结果与上述的 XPS 一致.

为进一步确认—OH 增加、C—O—C 减少的悬浮稳定性的增强, 进行了 Zeta 电位的检测分析. 图 2(c) 为 25 $^{\circ}\text{C}$ (室温), 50 $^{\circ}\text{C}$ 和 70 $^{\circ}\text{C}$ 恒定温度处理三天的氧化石墨烯悬浮液的 Zeta 电位检测结果. 由图 2(c) 可得, 50 $^{\circ}\text{C}$ 和 70 $^{\circ}\text{C}$ 恒温处理的氧化石墨烯具有极强的悬浮稳定性, 最高可达约 -60 mV, 这表明提高恒定温度促使氧化石墨烯亚稳态的转变, 验证了氧化石墨烯片层内含氧基团由环氧向羟基转化, 增强氢键作用, 导致亲水性增强、悬浮稳定性增强的结果. 恒定温度越高其转化越快, 但当温度到达 90 $^{\circ}\text{C}$ 时, 氧化石墨烯被还原形成颗粒团聚沉淀, 无法测定 Zeta 电位值.

3.2 紫外-可见吸收光谱和拉伸强度

图 3(a) 为经归一化处理后在恒定室温 (25 $^{\circ}\text{C}$), 50 $^{\circ}\text{C}$ 和 70 $^{\circ}\text{C}$ 热处理氧化石墨烯悬浮液紫外-可

见吸收光谱曲线. 在 231 和 304 nm 处有两个明显的特征吸收峰, 分别对应于 C=C 的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁和 C=O 的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁 [20]. 由图 3(a) 可知, 随着温度的上升, 304 nm 处的吸收峰增强, 表明可见光区域吸收增强. 由紫外吸收光谱和 Tauc plot [21] 算法得到的光子带隙 (图 3(b)) 表明, 恒定温度的升高会促使氧化石墨烯亚稳态的转变, 从而引起光子能带减小, 表明在这种转化过程中氧化石墨烯电学性能也发生了一定的转变. 其中 Tauc plot 算法公式如下:

$$\alpha = B_d(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}/h\nu, \quad (1)$$

$$\alpha = B_i(h\nu - E_g)^2/h\nu, \quad (2)$$

其中 α 为吸光系数, B_d 为直接转换的吸收常数, B_i 为间接转换的吸收常数, E_g 为禁带宽度.

将恒温处理后的氧化石墨烯悬浮液, 采用滴涂法制备成薄膜, 并对其进行拉伸速率为 5 mm/min 的拉伸断裂测试, 所得的典型应力-应变曲线和拉伸强度分别如图 3(c) 和图 3(d) 所示. 由图 3(c) 可

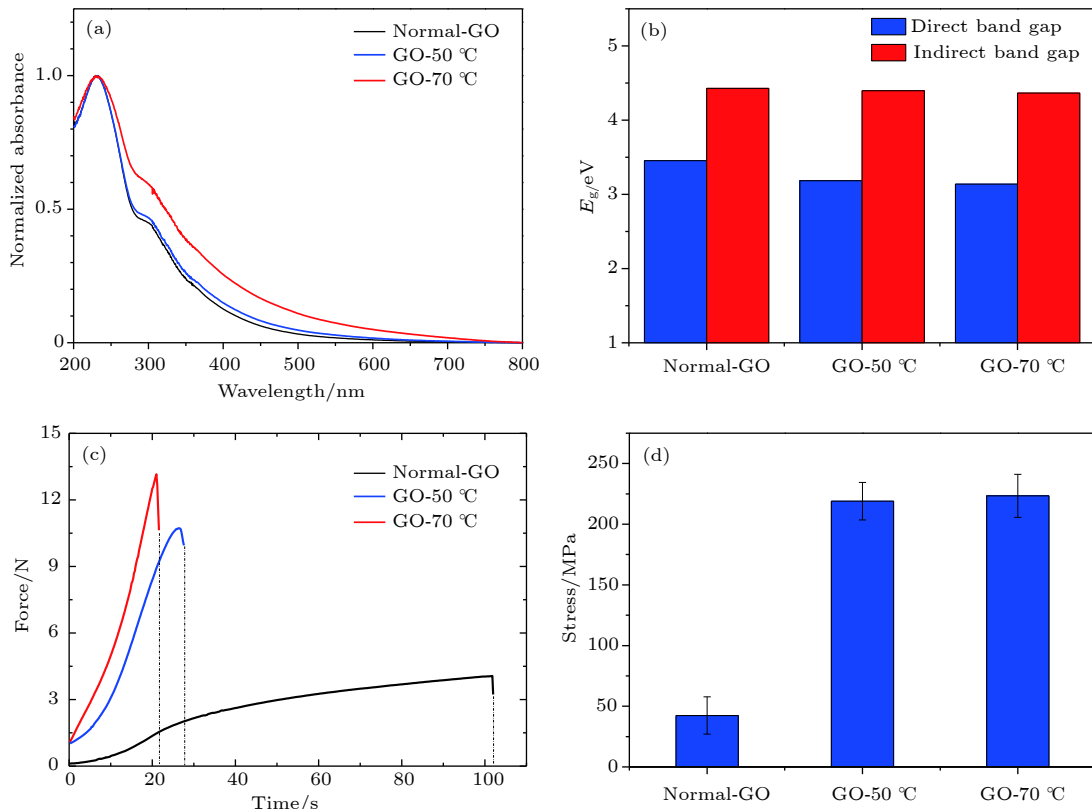


图 3 化石墨烯在不同温度热处理后的性能变化 (a) 紫外吸收光谱; (b) 光子带隙; (c) 应力-应变曲线, 虚线部分表示断裂位置; (d) 拉伸强度

Fig. 3. Performance change of graphene oxide after heat treatment at different temperatures: (a) UV-vis spectra; (b) photonic band; (c) stress-strain curve; (d) tensile strength.

知, 每条曲线均没有明显的屈服平台, 虚线为断裂位置. 表明室温保存条件下的氧化石墨烯膜有较好的韧性, 但强度较小, 而 50 °C 和 70 °C 热处理的氧化石墨烯韧性明显减小, 曲线斜率显著增加, 膜的强度有很大程度的增强. 室温 (25 °C), 50 °C 和 70 °C 对应膜的拉伸强度分别为 42.4, 219.0 和 223.3 MPa, 热处理后的拉伸强度增强了 6 倍, 表明恒温热处理过程促使氧化石墨烯片层的环氧基团向羟基转化, 这一结构上的转变导致膜内氢键作用增强, 从而引起膜强度增强和韧性减小, 导致膜的断裂伸长率降低, 在图中表现为拉伸时间和位移缩短.

如图 2(b) 和图 3(a) 所示, 相较 70 °C 热处理的氧化石墨烯, 50 °C 热处理的氧化石墨烯性能更接近室温保存的氧化石墨烯. 因此对于常规实验室干燥氧化石墨烯的温度, 宜选择较低的温度来尽可能避免或减小干燥过程引起的基团转变.

3.3 热处理时间对氧化石墨烯悬浮液的影响

由于 70 °C 热处理在基团转变、悬浮稳定性和光子带隙以及机械性能等方面都非常显著, 因此以 70 °C 恒温为实验条件, 进一步研究热处理时间为 1—15 d 后氧化石墨烯性能的差异. 将热处理后

的悬浮液滴涂成膜, 结果如图 4 所示, 25 °C 保存的普通氧化石墨烯膜呈深棕色, 70 °C 恒温热处理的膜呈黑色; 从平整性上分析, 1 和 3 d 处理的膜表面平整均一; 5 d 处理的膜在成膜过程中起初较为平整, 之后逐渐收缩呈颗粒状; 10 和 15 d 处理的膜, 边缘呈颗粒状, 膜表面有小颗粒, 明显易碎. 从成膜结果分析, 在 70 °C 处理的 5 d 内, 氧化石墨烯单片层之间的相互作用都非常强, 尤其是 5 d 处理后的膜, 由于片层之间的强相互作用导致膜整体收缩成颗粒状; 当更长时间的热处理后, 氧化石墨烯发生一定程度的还原, 单片层之间疏水性的堆叠, 导致成膜效果变差, 机械强度明显下降. 这种长时间保存形成的还原现象, 可能是转变成的大量羟基的密集局域分布后, 羟基之间发生脱水的还原反应. 这种羟基之间发生的脱水反应, 和已有的理论报道相符 [12]. 结果表明, 热处理过程中, 含氧基团的转变存在一个最佳比例, 导致片层间作用力最强. 因此可以通过控制恒温处理的时间, 来制备性能更优异的氧化石墨烯悬浮液.

图 4(b) 显示了经归一化处理的恒定 70 °C 热处理氧化石墨烯悬浮液的紫外-可见吸收光谱曲线. 如图 4(b) 所示, 随着热处理时间的增加, 在 304 nm 处的吸收峰增强, 可见光区域吸收增强. 通

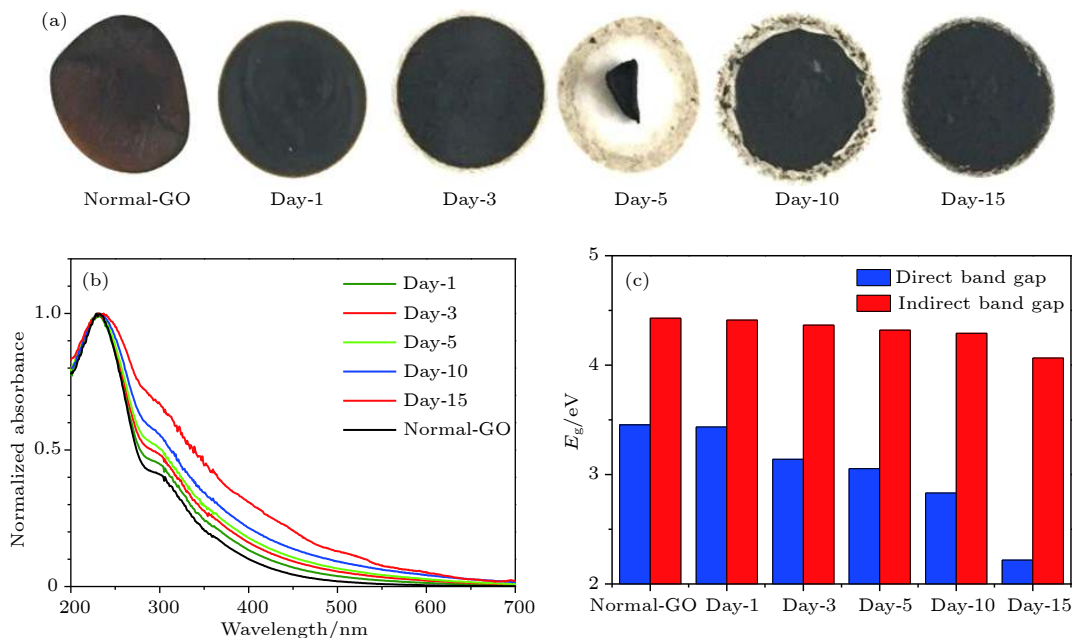


图 4 氧化石墨烯悬浮液在 70 °C 热处理不同时间的性能变化 (a) 不同时间 (1, 3, 5, 10, 15 d) 热处理的氧化石墨烯悬浮液, 分别滴涂制备的充分干燥的氧化石墨烯膜; (b) 紫外吸收光谱; (c) 光子带隙

Fig. 4. Performance change of graphene oxide at 70 °C heat treatment for different time: (a) Dried graphene oxide film separately prepared by drop coating after graphene oxide heat treatment for different time (1, 3, 5, 10, 15 d); (b) UV-vis spectra; (c) photonic band.

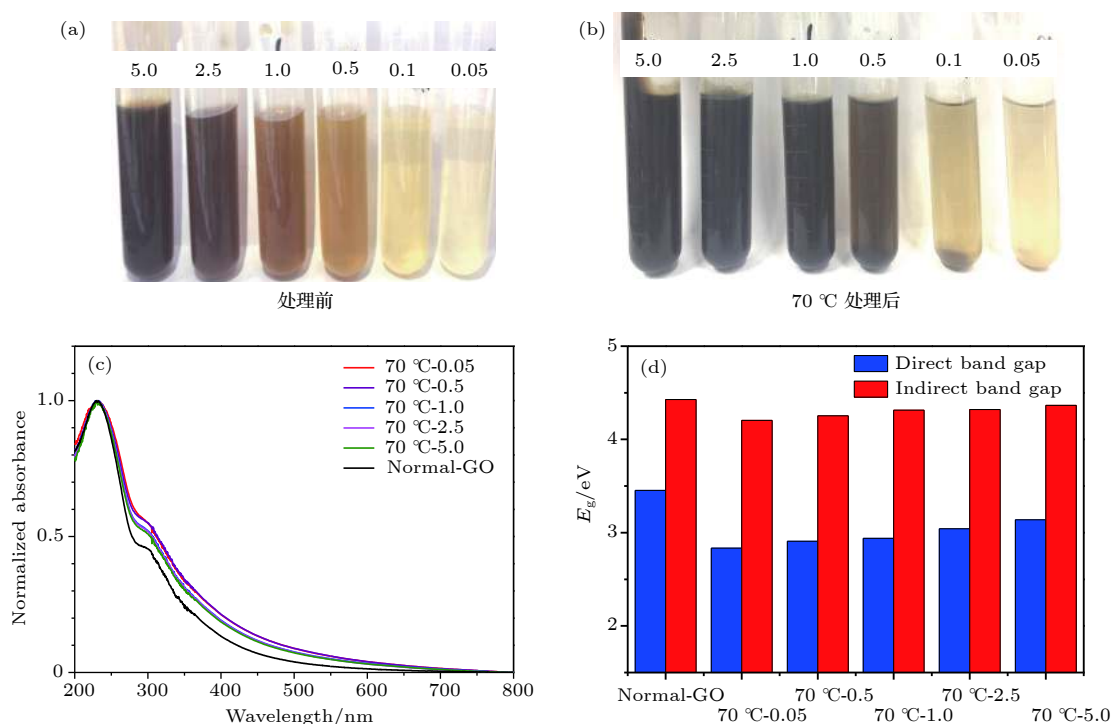


图 5 不同浓度的氧化石墨烯在 70 °C 热处理的性能差异 (a) 热处理前; (b) 热处理后的氧化石墨烯悬浮液对比; (c) 紫外吸收光谱; (d) 光子带隙

Fig. 5. Performance change of graphene oxide at 70 °C heat treatment for different concentrations: The image of graphene oxide suspension (a) before and (b) after heat treatment; (c) UV-vis spectra; (d) photonic band gap.

过 Tauc plot^[21] 算法得到光子带隙 (图 4(c)), 表明在 70 °C 热处理过程中, 氧化石墨烯的光子能带持续减小. 这种恒温过程中的氧化石墨烯的电学性能的持续变化, 表明含氧基团对应持续发生转变.

3.4 在恒温处理过程中, 悬浮液的浓度对氧化石墨烯性能转变的影响

由于在上述测试中的氧化石墨烯悬浮液为 5 mg/mL, 恒温处理后, 一方面含氧基团类型和含量发生转变, 另一方面由于浓度高使得单片层之间的相互作用增强, 形成了黏稠状的胶体状态. 因此有必要测试不同浓度条件、相同温度热处理的状态变化, 来分析浓度对亚稳态氧化石墨烯性能转变的影响. 因此, 我们配制了一系列浓度分别为 5.0, 2.5, 1.0, 0.5, 0.1 和 0.05 mg/mL 的氧化石墨烯悬浮液, 并在 70 °C 恒温条件下处理 3 d. 处理前、后的溶液状态对比如图 5(a) 所示, 悬浮液的颜色由棕黄色转变为棕褐色, 在浓度小于 1.0 mg/mL 时, 悬浮液出现明显的沉淀现象. 图 5(b) 显示了经归一化处理的不同温度的氧化石墨烯的紫外-可见吸收光谱曲线, 可以看出, 随着悬浮液浓度的下降, 304 nm 处的吸收峰增强, 可见光区域吸收增强.

由 Tauc plot 算法得到光子带隙如图 5(c) 所示. 在 70 °C 热处理过程中, 浓度越低的氧化石墨烯, 其光子能带越小. 表明高浓度的悬浮液有利于含氧基团的相对稳定, 浓度较低时亚稳态的转变较快.

4 结 论

通过给定恒温调控氧化石墨烯的亚稳态转化, 本文研究了氧化石墨烯含氧基团、结构和性能与恒温过程的关系. 所得结果表明, 在给定温度加速亚稳态转变的过程中, 悬浮液颜色趋深, 黏度明显上升, 溶液悬浮稳定性增强, 表明氧化石墨烯自发向环氧基团减少和羟基增加的更平衡状态转变; 而当亚稳态随温度继续长时间转变后, 氧化石墨烯表面高密度局域分布的羟基之间会逐渐脱水, 从而导致溶液流动性变差并产生团聚沉淀; 随着给定温度的升高, 在相同时间内这种转变更为剧烈. 此外, 这种转变还和氧化石墨烯的浓度相关, 在相同温度、相同处理时间的条件下, 随着浓度降低, 悬浮液出现沉淀, 以及紫外吸收光谱对应的光子能带也随之减小. 有趣的是, 通过控制恒温处理的时间, 可以控制氧化石墨烯这种自发转化的程度, 以获得片层

间作用更强、性能更优良的氧化石墨烯悬浮液, 比如 Zeta 电位高达 60 mV 的悬浮稳定性极好的溶液, 以及拉伸强度较好的膜等. 这些研究结果有利于理解亚稳态氧化石墨烯悬浮液的随温度变化的性能转变, 对氧化石墨烯具体应用有一定的参考价值.

参考文献

- [1] McAllister M J, Li J L, Adamson D H, Schniepp H C, Abdala A A, Liu J, Herrera-Alonso M, Milius D L, Car R, Prud'homme R K, Aksay I A 2007 *Chem. Mater.* **19** 4396
- [2] Liu X W, Zhu C Y, Dong H, Xu F, Sun L T 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 118802 (in Chinese) [刘学文, 朱重阳, 董辉, 徐峰, 孙立涛 2016 物理学报 **65** 118802]
- [3] Lin W Q, Xu B, Chen L, Zhou F, Chen J L 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 133102 (in Chinese) [林文强, 徐斌, 陈亮, 周峰, 陈均朗 2016 物理学报 **65** 133102]
- [4] Li J, Lu C H, Yao Q H, Zhang X L, Liu J J, Yang H H, Chen G N 2011 *Biosens. Bioelectron.* **26** 3894
- [5] Mattevi C, Eda G, Agnoli S, Miller S, Mkhoyan K A, Celik O, Mastrogianni D, Granozzi G, Garfunkel E, Chhowalla M 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 2577
- [6] Peper S, Telting-Diaz M, Almond P, Albrecht-Schmitt T, Bakker E 2002 *Anal. Chem.* **74** 1327
- [7] Liu G, Jin W, Xu N 2016 *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** 13384
- [8] Joshi R K, Carbone P, Wang F C, Kravets V G, Su Y, Grigorieva I V, Wu H A, Geim A K, Nair R R 2014 *Science* **343** 752
- [9] Chen L, Shi G, Shen J, Peng B, Zhang B, Wang Y, Bian F, Wang J, Li D, Qian Z, Xu G, Liu G, Zeng J, Zhang L, Yang Y, Zhou G, Wu M, Jin W, Li J, Fang H 2017 *Nature* **550** 380
- [10] Pei S, Cheng H M 2012 *Carbon* **50** 3210
- [11] Yang J, Shi G, Tu Y, Fang H 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 10190
- [12] Kim S, Zhou S, Hu Y, Acik M, Chabal Y J, Berger C, de Heer W, Bongiorno A, Riedo E 2012 *Nat. Mater.* **11** 544
- [13] Qian Z, Chen L, Li D Y, Peng B Q, Shi G S, Xu G, Fang H P, Wu M H 2017 *Chin. Phys. B* **2** 6
- [14] Eigler S, Hirsch A 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 7720
- [15] Chen H, Peng T J, Liu B, Sun H J, Lei D H 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 080701 (in Chinese) [陈浩, 彭同江, 刘波, 孙红娟, 雷德会 2017 物理学报 **66** 080701]
- [16] Chen D, Feng H, Li J 2012 *Chem. Rev.* **112** 6027
- [17] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, Kohlhaas K A, Kleinhammes A, Jia Y, Wu Y, Nguyen S T, Ruoff R S 2007 *Carbon* **45** 1558
- [18] Neklyudov V V, Khafizov N R, Sedov I A, Dimiev A M 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 17000
- [19] Shulga Y M, Martynenko V M, Muradyan V E, Baskakov S A, Smirnov V A, Gutsev G L 2010 *Chem. Phys. Lett.* **498** 287
- [20] Li J, Xiao G, Chen C, Li R, Yan D 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 1481
- [21] Serpone N, Lawless D, Khairutdinov R 1995 *J. Phys. Chem.* **99** 16646

Temperature-dependent properties of metastable graphene oxide*

Mo Jia-Wei¹⁾ Qiu Yin-Wei¹⁾ Yi Ruo-Bing²⁾ Wu Jun¹⁾
Wang Zhi-Kun¹⁾ Zhao Li-Hua^{1)†}

1) (*School of Science, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, China*)

2) (*Shanghai Applied Radiation Institute, Shanghai University, Shanghai 200444, China*)

(Received 5 May 2019; revised manuscript received 26 May 2019)

Abstract

Monolayer of graphene oxide has great potential applications in ion and molecular screening, desalination and purification of water, gas separation, biosensing, proton conductors, lithium batteries, super capacitors and other fields, due to its excellent physical and chemical properties. However, the graphene oxide prepared by chemical and physical methods, such as the commonly used Hummers method is a metastable material. The transformation and regulation of the physical and chemical properties of the final morphology are essential, and systematic research is urgently needed. In this paper, the thermostat treatment method is used to control the metastable transformation of graphene oxide. The relationship of content, type, and morphology with temperature of oxygen-containing graphene oxide are detected by X-ray photoelectron absorption spectroscopy, Fourier infrared absorption spectroscopy, scanning electron microscope, etc.; and the effects of temperature on the stability of solution suspension stability, photon energy band and tensile strength of graphene oxide in the transformation process are analyzed by using Zeta potential, ultraviolet absorption spectrum, tensile force. The quantitative test results show that there exists a phenomenon in which the epoxy phase decreases, the hydroxyl group increases and the overall oxygen content decreases in the metastable transition process of graphene oxide, and the monolayer morphology of graphene oxide does not change significantly in this process. This structural transformation, however, greatly enhances the viscosity and hydrophilicity of the suspension, and remarkably reduces the energy band and considerably raises the tensile strength enhancement effect. When the transformation process is long enough, the hydrophilicity of the graphene oxide will decrease and precipitate. It is indicated that a further dehydration transition occurs between the hydroxyl groups. In addition, in the paper we also analyze the effect of constant temperature treatment time and concentration of suspension on this transformation process. The relevant research results are helpful in understanding the performance change of metastable graphene oxide suspension with temperature, and have certain reference value for the specific application of graphene oxide.

Keywords: graphene oxide, metastable, group transformation

PACS: 65.80.Ck, 78.67.Wj, 64.60.My

DOI: [10.7498/aps.68.20190670](https://doi.org/10.7498/aps.68.20190670)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. U1832150) and the National College Students Innovation and Entrepreneurship Training Program of China (Grant No. 110-2013200055).

† Corresponding author. E-mail: llzhao8160@126.com