

文章编号:1673-9981(2013)04-0238-04

氧化石墨烯电泳分离的初步研究*

庞士武,张东

同济大学材料科学与工程学院,上海 201804

摘要:本论文初步研究了氧化石墨烯电泳分离过程横向尺寸和厚度的分布,并探究了溶液的 pH 值对氧化石墨烯横向尺寸分布的影响.结果表明,电泳分离后距阳极越近,氧化石墨烯的横向尺寸越小,而厚度则没有太大的区别.溶液的 pH 值越大,在分离槽中相同位置上的氧化石墨烯的横向尺寸分布越窄.

关键词:氧化石墨烯;电泳分离;原子力显微镜

中图分类号:TQ127.1

文献标识码:A

2004年,Geim等人用机械剥离的方法制备出了石墨烯,并发现了它的优异的性质.研究表明,石墨烯是最薄但强度最高的材料^[1],它的导热率高达 $3\text{ kW}/(\text{m}\cdot\text{K})$,弹性模量可达 1 TPa ^[2],在室温下,它的电子迁移率可达 $15000\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ^[3].因为上述优异的物理性质,石墨烯在晶体管、透明导电薄膜、能源电池及复合材料等^[4-8]领域均有广泛的应用.

石墨烯的制备方法有氧化还原化学法、微机械剥离法、外延生长法和CVD等方法,其中氧化还原化学法因具有操作相对简单、成本低廉等优点而受到广泛的关注.氧化还原化学法是还原超声氧化石墨得到的氧化石墨烯而制备石墨烯的方法.但这种制备方法的缺陷在于超声过程中会产生尺寸分布较宽的氧化石墨烯,还原后得到的石墨烯的尺寸分布也较宽,而不同尺寸的氧化石墨烯的性质是不同的,所适用的领域也不同,因此,需要尺寸分布窄的氧化石墨烯.

为获得尺寸分布窄的氧化石墨烯,本文利用氧化石墨烯在水中可分散成稳定的胶体,且表面带有一定电荷的特性对其进行电泳分离.本文初步探明了在电泳分离过程中氧化石墨烯的横向尺寸和厚度的分布,并研究了在酸性溶液中,pH值对电泳分离过程中氧化石墨烯横向尺寸分布的影响.

1 实验部分

1.1 氧化石墨烯的制备

石墨原料的尺寸为 $140\text{ }\mu\text{m}$,采用Hummers法制备氧化石墨.称取 0.1 g 干燥后的氧化石墨,在 400 mL 烧杯中配制成 0.5 g/L 的氧化石墨分散液,离心 30 min ,放入超声波清洗机中振荡 90 min 后得到氧化石墨烯分散液.

1.2 氧化石墨烯的电泳分离

将尺寸为 $104\text{ mm}\times 40\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ 的铜片电极放入 20% 的盐酸中浸泡,除去铜片表面的氧化层后,用清水清洗并用去离子水润洗.将 400 mL 去离子水注入尺寸为 $250\text{ mm}\times 40\text{ mm}\times 100\text{ mm}$ 的玻璃分离槽中,将润洗后的铜片电极分别插入到分离槽的两侧内,并将铜片电极分别与直流电源的正负极相连.用移液管移取 $3\sim 4\text{ mL}$ 浓度为 0.5 g/L 的氧化石墨烯,将其在分离槽中去离子水的中部缓慢加入.接通 30 V 直流电源,开始对氧化石墨烯进行电泳分离.当棕色的氧化石墨烯扩散到正极处时,用干净的移液管分别在近正电极处与远正电极处取样,获取分离前后氧化石墨烯的样品,并对其进行原子力显微镜(AFM)的表征.

收稿日期:2013-07-18

* 基金项目:国家高技术研究发展计划(863计划)课题(2012AA030303);上海市重点基础研究项目(12JC1408600)

作者简介:庞士武(1988-),男,安徽阜阳人,硕士.

2 实验结果与讨论

2.1 氧化石墨烯的横向尺寸

在距阳极不同的距离分别取四个样品,取样点的间距为 10 mm,距阳极由近及远所取的样品分别标记为 P₀ (距离阳极 10 mm), P₁₀, P₂₀ 和 P₃₀. 各样品的

AFM图和尺寸分布统计结果分别如图 1 和图 2 所示. 氧化石墨烯的平均尺寸 S 可由式(1)计算.

$$S = \frac{1}{n} \sum_i k_i S_i, \tag{1}$$

式(1)中, $n = \sum_{i=1} k_i$, S_i 为单个氧化石墨烯的尺寸, k_i 为样品中 S_i 的个数.

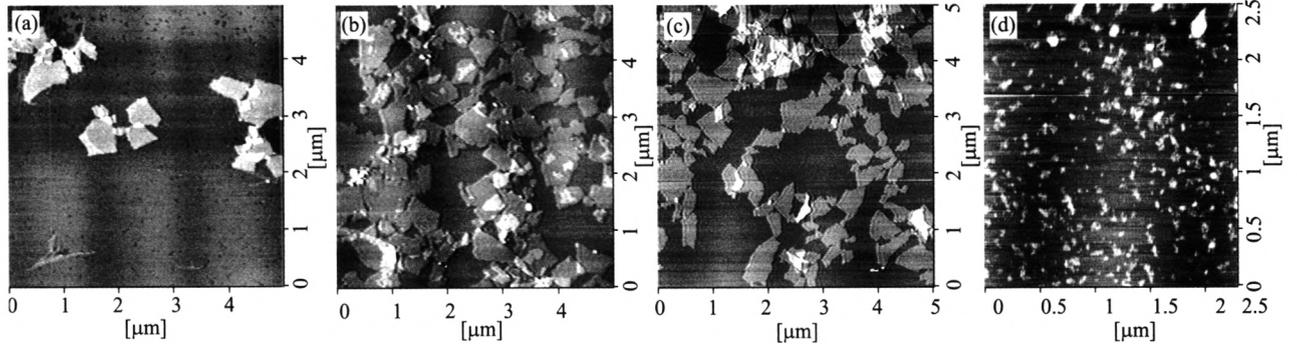


图 1 各样品的 AFM 图

(a)样品 P₃₀; (b)样品 P₂₀; (c)样品 P₁₀; (d)样品 P₀

Fig. 1 AFM graphs of graphene oxide in different positions

(a) Sample from P₃₀; (b) Sample from P₂₀; (c) Sample from P₁₀; (d) Sample from P₀

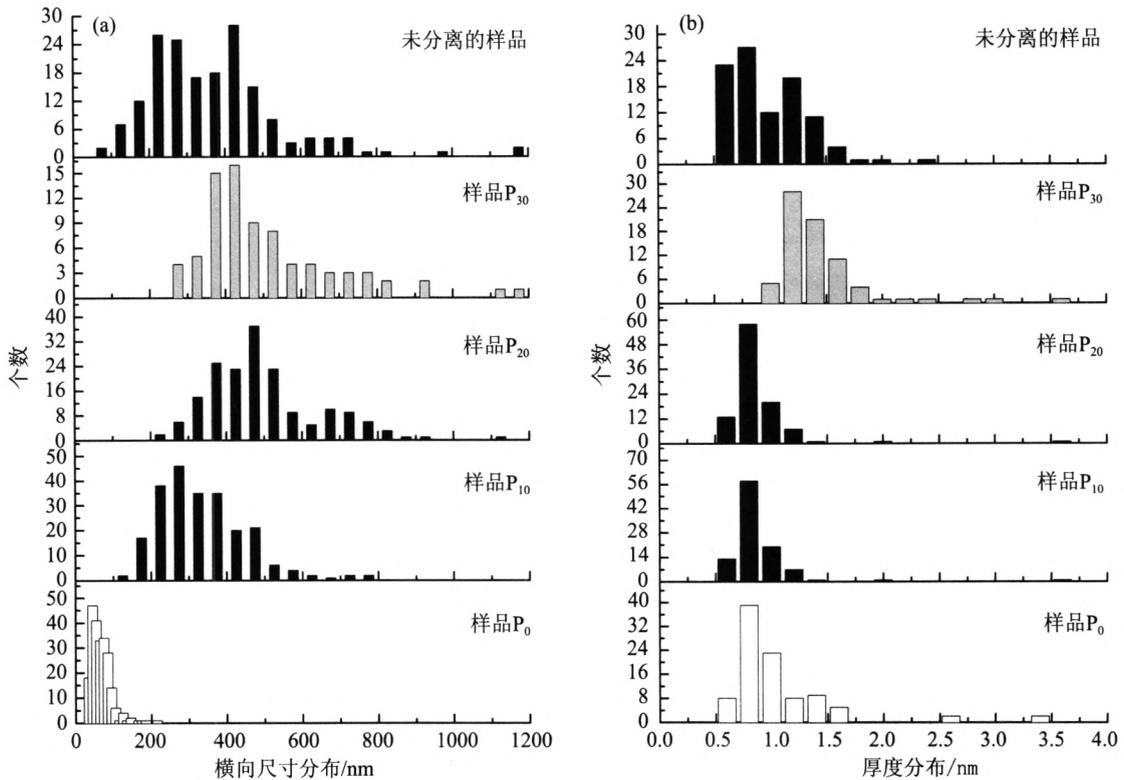


图 2 样品的尺寸分布统计结果

(a)横向尺寸分布; (b)厚度分布

Fig. 2 The size statistic results of the samples

(a)Lateral-dimensional size distribution; (b)Thickness distribution

根据图 2 的统计结果,按式(1)计算出各样品的横向尺寸列于表 1. 由表 1 可知,取样位置越靠近阳极,样品横向尺寸的平均值越小,说明小尺寸的氧化石墨烯能更快速地运动到阳极区,从而达到分离横向尺寸的目的. 氧化石墨烯的水溶液呈一定的酸性,是因为其表面和边面带有特定的官能团所致. 在电场的作用下,小尺寸的氧化石墨烯由于尺寸小而具有相对较大的加速度,在运动平衡时具有较大的电泳速度,所以距离阳极越近,检测到的氧化石墨烯的尺寸就越小.

表 1 不同取样位置氧化石墨烯的横向尺寸

Table 1 The lateral-dimensional size of graphene oxide in different positions

取样位置	横向尺寸/nm	横向尺寸平均值/nm
P ₀	<100	68
P ₁₀	175~450	336
P ₂₀	325~525	501
P ₃₀	375~525	518

2.2 氧化石墨烯的厚度

由图 2(b)可见,各样品的厚度基本分布在 0.68~1.8 nm 的范围内,说明电泳分离对氧化石墨烯的厚度无影响,也间接地说明了经超声清洗机振荡 90 min 后的氧化石墨烯基本是单层和少层的. 按式(1)可计算出各样品的厚度,计算结果列于表 2.

表 2 不同取样位置氧化石墨烯的厚度

Table 2 The thickness of graphene oxide in different positions

取样位置	厚度范围/nm	厚度平均值/nm
P ₀	0.68~1.8	1.18
P ₁₀	0.68~1.2	0.90
P ₂₀	0.68~1.2	1.12
P ₃₀	1.2~1.7	1.51

2.3 溶液的 pH 值对氧化石墨烯横向尺寸分布的影响

图 3 为在不同的溶液 pH 值下,电泳分离氧化石墨烯, P₃₀ 处氧化石墨烯的 AFM 照片及横向尺寸分布图.

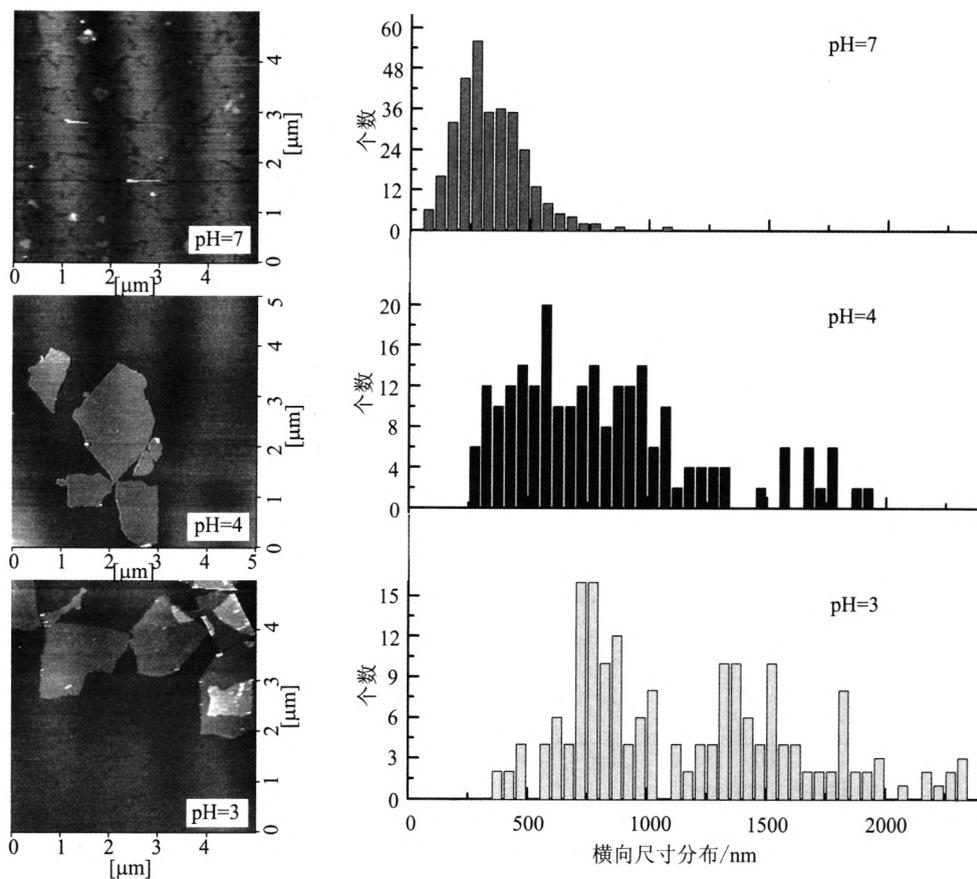


图 3 不同 pH 值下 P₃₀ 处氧化石墨烯的 AFM 图及横向尺寸统计

Fig. 3 The AFM graphs and lateral-dimensional size of graphene oxide in P₃₀ with different pH values in solutions

根据图3氧化石墨烯的横向尺寸统计结果,按式(1)计算出在不同pH下各样品的横向尺寸的平均值,计算结果列于表3.

表3 不同pH值下P₃₀处的氧化石墨烯的横向尺寸
Table 3 The lateral-dimensional size of graphene oxide in P₃₀ with different pH values in solutions

pH值	横向尺寸范围/nm	平均尺寸/nm
7	75~1075	330
4	325~1925	825
3	375~2325	1300

由图3可见,pH值越低,样品的横向尺寸分布越宽.这可能是因为酸性条件下,pH值越小,氧化石墨烯表面所带电荷量越低,那么氧化石墨烯胶体的空间位阻减低,部分氧化石墨烯胶体便会发生聚集.

3 结 论

(1)在相同的电泳分离条件下,尺寸小的氧化石墨烯距离阳极更近,因而在距阳极不同的距离可以得到不同横向尺寸的氧化石墨烯.

(2)经90 min超声振荡后所得到的氧化石墨烯基本上是单层和少层的,氧化石墨烯的厚度不受电泳分离的影响.

(3)在酸性溶液中,溶液的pH值越大,在相同位置上氧化石墨烯的横向尺寸分布越窄.

参考文献:

- [1] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [2] ALMAAS E, KOVACS B, VICSEK T, et al. Global organization of metabolic fluxes in the bacterium *escherichia coli* [J]. *Nature*, 2004, 427(6977): 839-843.
- [3] SCHADLER L S, GIANNARIS S C, AJAYAN P M. Load transfer in carbon nanotube epoxy composites [J]. *Applied Physics Letters*, 1998, 73(26): 3842-3844.
- [4] STANKOVICH S, DIKIN D A, DOMMETT G H B, et al. Graphene-based composite materials [J]. *Nature*, 2006, 442(7100): 282-286.
- [5] PARK S, LEE K, BOZOKLU G, et al. Graphene oxide papers modified by divalent ions—Enhancing mechanical properties via chemical cross-linking [J]. *ACS Nano*, 2008, 2(3): 572-578.
- [6] RAMANATHANT, ABDALAA A, STANKOVICH S, et al. Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites [J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(6): 327-331.
- [7] BLAKE P, BRIMICOMBE P D, NAIR R R, et al. Graphene-based liquid crystal device [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(6): 1704-1708.
- [8] BUNCH J S, VAN DER ZANDE A M, VERBRIDGE S S, et al. Electromechanical resonators from graphene sheets [J]. *Science*, 2007, 315(5811): 490-493.

A preliminary study of graphene oxide by electrophoresis separation

PANG Shiwu, ZHANG Dong

School of Material Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China

Abstract: This paper preliminarily studied both the lateral-dimensional size and thickness of graphene oxide after electrophoresis separation, also explored the pH's influence on the lateral-dimensional size of graphene oxide. The result shows that the nearer to the anode graphene oxide is, the smaller lateral-dimensional size of graphene oxide is, and not any differences in thickness of graphene oxide. When the pH value in the solution is greater, the distribution of lateral-dimensional size of graphene oxide becomes narrower in the same position.

Key words: graphene oxide; electrophoresis separation; atomic force microscopy (AFM)