氧化石墨烯原理获新发现

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/10190.html

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

氧化石墨烯原理获新发现。自英国物理学家安德烈.海姆和康斯坦丁.诺沃肖洛夫因发现石墨烯在2010年获得诺贝尔物理学奖以来，石墨烯特别是氧化石墨烯（GO）在新能源电池、快速充电、生物医学、海水淡化等诸多应用方面都得到了广泛的发展。

然而，几个原理方面的问题长期困扰着研究人员。氧化石墨烯表面的官能团分布有什么规律呢？如果有，是什么原因促成了这种分布规律呢？能否利用这些规律在应用上做些文章呢？

近日，扬州大学物理科学与技术学院教授涂育松的课题组与上海大学环境与化学工程学院研究员石国升的课题组合作，在《中国物理快报》上发表论文，开展理论结合实验研究对上述问题进行了回答。

他们发现，在有水分子吸附时，氧化石墨烯能够转变为自适应动态共价材料。水分子充当媒介，可以把氧化石墨烯中氧迁移的能垒降低到与液态水的氢键能相似甚至更低的水平。而环氧和羟基官能团在水分子媒介下，可以自发断开或重组碳氧键，实现氧的动态迁移。

环氧被水扶着踩高跷

涂育松介绍，石墨烯是碳原子单层。除少量纯石墨烯应用外，实际应用中氧化石墨烯较多，而单层氧化石墨烯的正上下方，分布有两种官能团环氧和羟基，而在氧化石墨烯边缘则分布着一些羧基官能团。

由于这些氧化官能团都是亲水的，而石墨烯本身是疏水的，这两类材料的交错分布，与石墨烯的性质直接相关，是氧化石墨烯在很多方面都能取得应用的重要原因。石国升说。

虽然这种官能团分布很早就为人所知，但是以前的观点认为，该分布是完全随机的。原理没有取得突破，导致氧化石墨烯的性质很难琢磨，也给进一步的相关研究也带来困扰。

然而2014年的时候，二人提出了自己的氧化石墨烯模型。他们发现羟基和环氧可以形成氢键，官能团的分布也并不是随机的。

氧化的亲水基团位点之间的关联性很强，往往一个点氧化以后，石墨烯的苯环被破坏，接下来会在周围的关联位点继续氧化。大片未氧化的区域，也倾向于聚到一块，最终形成一片片交错分布的氧化区和非氧化区团簇。石国升说，这样就把氧化官能团的分布计算了出来，还为此开发了软件。

他们通过密度泛函理论（DFT），计算出在无水情况下，如果要让氧化石墨烯表面的环氧和羟基中的碳-氧键断开所需的能量是液态水分子氢键能量的5-6倍。然而如果在环境中加入水分子，可以将碳氧键断开的能垒降低到跟水分子氢键能相当的水平。

这意味着，水可以很容易地把氧从碳手中抢过来，从而使得氧在常温下，就可以自由移动。

涂育松的团队进一步通过从头计算分子动力学模拟证实，羟基中的碳氧键本来断开是很困难的，但是如果周围刚好有一个环氧，羟基就可以将质子（氢离子）转移到这个环氧上，自己变成了一个环氧，如同环氧在羟基的协助下发生了迁移。

或者环氧碰到一个水分子，水分子中的氧可以瞬间连接三个氢，再把一个氢释放给环氧的一条碳氧键，此时的环氧就变成了一个羟基。而后当后者再把氢离子吐回给水分子后，断开的氧就会在临近区域连接一个碳原子，重新形成环氧。

就这样，环氧的两条碳氧键像一对高跷，在羟基或者水分子的搀扶下可以连续地移动。

此前这方面的研究中多把氧化基团看作是孤立的，单个地研究羟基或者环氧。 涂育松告诉《中国科学报》，而我们把环氧、羟基和水分子看作是一个整体，在相互协助下发生动态变化的过程。

在从头计算分子动力学模拟中，常温常压下，氧化基团就能自发地动起来。

这给了我们很大的信心。涂育松说。

实验测试遭遇挑战

为了证实上述过程，石国升的团队希望能用实验和后续测试观察到相关现象。

石国升介绍，他们制备氧化石墨烯用的是常规的Hummers法，用高锰酸根氧化石墨，在层与层之间形成氧化官能团，克服石墨层间的范德华力，再在水分子的介入下将单层的氧化石墨烯拉开。

然而研究人员后续的分析测试却遭遇了不小的挑战。

我们想把每一个氧化基团原子级的成像变化通过TEM（透射电子显微镜）、AFM（原子力显微镜）等手段呈现出来。石国升介绍，然而这些测试方法都需要高干燥、高真空的环境，但是他们的理论恰恰是研究水的作用，这些方法就没法用了。而如果用冷冻电镜，却又看不到动态的过程。

石国升和涂育松等人想了很多办法，终于上海同步辐射光源的原位红外光谱装置（SR-FTIR）给了他们实现原位探测石墨烯结构的机会。

同步红外探测的灵敏高，也不需要抽真空，可以做。石国升说道。

为了测试石墨烯氧化基团在水分子吸附下跟干燥环境相比有什么变化，他们需要将样品放在一个比较干燥的环境中，再一点一点地加入水。

为此他们专门设计了一个比较窄的匣子放样品，用氮吹的方式维持匣子里均匀干燥，此时氧化基团在石墨烯表面的分布变化非常小。

而仅仅加了一点水，环氧的分布就有了类周期性的振荡变化。涂育松说，这验证了我们的结果。

而来自同行审稿人的问题接踵而至。

你的实验中石墨烯是堆叠在一起的，你怎么证明环氧的变化是顺着单层发生的而不是发生在层间的？

你所说的这种机理会引起氧化石墨烯的降解吗?

对此涂育松等人一一做出解答，他认为，理论可以证明，环氧的层间移动需要跨越更长的距离，意味着更高的能垒。而在有水环境下，层间距变大，能垒也进一步增加了。

这说明，氧化基团只能沿着层平面迁移，而不是在层间迁移。

而实验前后对石墨烯薄膜的称重和成分分析也证明，不仅重量没有损失，石墨烯中碳氢氧的比例也没有发生变化，石墨烯的表面上仅仅是氧化基团的位置发生了迁移，并没有降解发生。

让石墨烯动起来

涂育松认为这项工作最大的意义在于挑战了以前的理解，氧化石墨烯不是静态的，而是动态的。氧化位点之间高度关联，环氧、羟基和水分子三者相互协同，可以实现大面积的氧迁移。

很多以前无法理解的现象，现在豁然开朗了。水作为一种常见的环境变量，对于以后的相关研究也有启发。涂育松说。

氧化石墨烯专家、蔚山科学技术院多维碳材料中心主任Rodney Ruoff教授曾联系涂育松，邀请他去韩国解释他们的模型。动态石墨烯的研究也受到了Ruoff的启发。

而此次的发现不仅仅有理论意义，这种全新的对石墨烯动态的理解对应用也很重要。

此前，别人也尝试设计制作一些动态响应的共价材料及相关系统，但是会涉及到一定的可逆反应，需要较大的压强、温度或者要求pH条件变化，对反应过程的要求很高。

而氧化石墨烯制作简单，只要吸附一点水就可以实现常温常压下氧在石墨烯表面的大面积迁移变化，以后可以更方便地取得应用。石国升说。

比如，由于石墨烯氧化基团可以对环境中吸附的生物分子发生动态的自适应响应，而且不会对生物分子的结构和特征发生扰动，如果应用到二维生物分子吸附探针方面，可以使得相关传感器的探测精度更高。

未来我们也想尝试和别的课题组展开合作，通过一些观测手段，比如中子反射装置，看轻元素的动态行为有优势，添加一些单独设计的装置，能够直接看到石墨烯上原子级别的动态变化。涂育松说。（来源：中国科学报池涵）

相关论文信息：https://doi.org/10.1088/0256-307X/37/6/066803

版权声明：凡本网注明来源：中国科学报、科学网、科学新闻杂志的所有作品，网站转载，请在正文上方注明来源和作者，且不得对内容作实质性改动；微信公众号、头条号等新媒体平台，转载请联系授权。邮箱：shouquan@stimes.cn。
作者：涂育松等 来源：《中国物理快报》

更多 科学进展 请访问 https://www.iikx.com/news/progress/

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，爱科学iikx.com转发