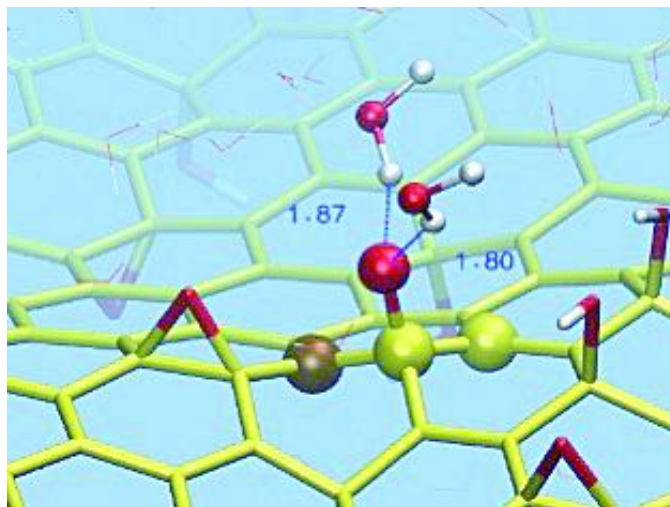


水让氧化石墨烯“动起来”



氧化石墨烯表面的环氧在水分子参与下动态迁移。黄色为石墨烯碳环，红色为氧原子，白色为氢原子。涂育松供图

近日，扬州大学物理科学与技术学院教授涂育松课题组与上海大学环境与化学工程学院研究员石国升课题组合作，在《中国物理快报》上发表论文，开展理论结合实验研究，对氧化石墨烯表面的官能团分布规律及其原因进行了回答。

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是氧化石墨烯在很多方面都能获得应用的重要原因。”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，也给进一步开展相关研究带来困扰。

科研团队根据密度泛函理论，计算出在无水情况下，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，使氧在常温下自由移动。

涂育松团队进一步通过计算分子动力学模拟证实，羟基中的碳氧键本来很难断开，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。

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。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

研究团队想了很多办法用实验和后续测试观察相关现象，最终上海同步辐射光源的原位红外光谱装置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度高，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与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。

“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。”

但是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作出解答，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。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、韩国国立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，邀请他去韩国讨论他们的模型及用此模型开展相关研究合作问题。在讨论中，凭借多年的经验，Ruoff建议涂育松尝试研究一下氧化石墨烯表面氧的移动行为。

而此次发现水对氧的移动行为有较大影响不仅仅有理论意义，这种全新的对石墨烯“动态”的理解对应用也非常重要。

此前也有科研人员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，以后可以更方便地获得应用。”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，比如中子反射装置在看轻元素的动态行为方面有优势，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。（■本报见习记者

池涵)

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/158953.html>