

水中氧化石墨烯稳定性研究

方 华 章婷婷 王钰婷 于江华 曹惠忠

(南京信息工程大学环境科学与工程学院, 大气环境与装备技术协同创新中心, 南京 210044)

摘 要 以氧化石墨烯(GO)分散水溶液为对象,采用动态光散射技术研究了 pH、电解质、天然有机物以及不同尺寸等环境因素对其稳定性和凝聚特性的影响。结果表明:pH 升高可提高水中 GO 的稳定性;投加电解质会产生压缩双电层作用,导致 GO 发生凝聚,反应后 GO 颗粒的静电斥能减小、粒径增大。相比于,一价电解质,二价电解质对 GO 纳米颗粒凝聚具有更强的促进作用。小尺寸的 GO 分散性更好,凝聚速度相对较慢,稳定性高。200nm 粒径的 GO 颗粒在水中的凝聚过程与经典的胶体稳定性理论相符合,分为反应控制和扩散控制两个阶段; Na^+ 和 Ca^{2+} 的临界凝聚浓度分别为 186.0 和 1.8mmol/L。当富里酸(FA)存在时,可通过空间位阻效应使 GO 颗粒间有效碰撞概率和凝聚反应速度降低,临界凝聚浓度提高,增强了其在水中的稳定性。GO 在水中的凝聚和分散行为将受到 pH、电解质和有机物等复杂因素的影响。

关键词 氧化石墨烯,凝聚,富里酸,电解质

Stability of graphene oxide in aquatic system

Fang Hua Zhang Tingting Wang Yuting Yu Jianghua Cao Huizhong

(Collaborative Innovation Center of Atmospheric Environment and Equipment Technology,
School of Environmental Science & Engineering, Nanjing University of Information
Science & Technology, Nanjing 210044)

Abstract The influence of pH, electrolytes, organic matters and different size on the stability and aggregation kinetics of graphene oxide (GO) in aqueous solutions were investigated by dynamic light scattering. Results showed that GO nanoparticles were more stable in a higher pH condition. Adding electrolytes induced the aggregation of GO nanoparticles through compressing electric double layer, which made an increase in the particle size and sharply decrease in the surface zeta potential of GO, to promote the aggregation between particles. The GO with smaller size had the better dispersion and the slower condensation rate, which was more stable in water. The two-valent electrolyte had the stronger effect on the aggregation of GO nanoparticles than monovalent electrolyte. The aggregation process of GO with 200nm was divided into two parts, reaction limited aggregation and diffusion limited aggregation, which was found to conform to the classic Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) theory of colloidal stability. The critical coagulation concentration (CCC) values of GO was equal to 186.0mmol/L Na^+ , 1.8mmol/L Ca^{2+} . The presence of fulvic acid (FA) decreased the attachment efficiency and aggregation rate of GO and increased CCCs due to steric repulsion. The aggregation and dispersion of GO in water was affected by the characteristics of pH, electrolyte species, organic matters and other complex factors.

Key words graphene oxide (GO), aggregation, fulvic acid, electrolyte

石墨烯具有优异的机械、电子、光学和催化性能^[1-2],在纳米电子学、导电薄膜、超级电容器、纳米传感器和纳米医学等诸多领域有着巨大的应用前景^[3-7],是当今科技界最受瞩目的新材料。氧化石墨烯(GO)是石墨烯衍生物的一种,其在石墨烯碳原子环状结构的基础上连接了一部分亲水的官能团(如

羟基、环氧基和羧基),因而在水中具有了较好的分散性,并成为目前应用广泛和最具有代表性的石墨烯纳米材料^[8-9]。但随着生产规模和使用量的不断增长,GO 不可避免地将被释放或泄露进入水体环境中,并达到显著水平^[10-11]。已有毒理学研究发现,水中的 GO 对微生物、水生生物和人体细胞等均可造

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41401546);江苏省普通高校研究生实践创新计划项目(SJLX15-0391)

作者简介:方华(1976-),男,博士,副教授,主要从事环境纳米技术方向的研究。

成损伤,存在潜在的环境负面影响^[12]。因此,研究 GO 在水环境中的归趋和稳定性具有十分重要的环境意义^[8]。

本研究以两种不同粒径的 GO 纳米悬浮液为对象,在表面特性分析的基础上,系统探究 pH、阳离子、天然有机物和不同尺寸等因素对其稳定性的影响,揭示 GO 在水环境中的转换机制,为正确评估 GO 未来的生态风险以及可能产生的环境效应提供理论基础。

1 实验部分

1.1 原料

氧化石墨烯(GO,纯度 99%,Hummers 法,其中片径 500nm 记为 GO₅₀₀,片径 200nm 记为 GO₂₀₀,避光 4℃ 保存),南京先丰纳米科技有限公司,使用前用超纯水稀释至 10mg/L;盐酸(36%~38%,AR),上海中试化工公司;氢氧化钠(AR,≥96%),氯化钠(AR),国药集团化学试剂有限公司;氯化钙(AR,≥96%),西陇化工有限公司;富里酸(FA),Aladdin 公司。

1.2 实验方法

调节电解质的投加量,配制 1mol/L NaCl 溶液及 100mmol/L CaCl₂ 溶液作为储备液;调节 pH,配制 1mol/L NaOH 和 HCl 作为储备液;储备液使用前,采用 0.22μm 水系微孔滤膜过滤,避光于 4℃ 保存。

向 100mL 超纯水中加入 30mg 富里酸(FA),在避光条件下搅拌 24h 后过滤(0.22μm,水系微孔滤膜),滤后所得溶液即 FA 储备液,于避光条件下 4℃ 保存。溶液浓度采用总有机碳分析仪(TOC-Vcph 型,Shimadzu 公司)测定。

1.3 GO 纳米颗粒表面性质的测定

采用 Zeta 电位分析仪及纳米粒径分析仪(Zeta Sizer Nano ZS90 型,Malvern 公司)测定 GO 纳米颗粒水溶液的 ζ 电位和粒径。表面 ζ 电位检测采用激光多普勒电泳方式测定;粒度检测利用动态光散射(DLS)技术测定;测定均于 25℃ 下进行。

1.4 凝聚动力学研究

测定凝聚初期 GO 纳米颗粒粒径随时间的变化,并计算有效碰撞概率 α,以此定量描述水中 GO 纳米颗粒的凝聚动力学。依据胶体稳定性理论,可以将胶体的凝聚过程分为反应控制和扩散控制两个阶段。α 表示颗粒间可导致凝聚的碰撞概率,可以通过不同阳离子浓度条件下颗粒的初始凝聚速率

常数 k_{11} 与扩散凝聚阶段下凝聚速率常数 $(k_{11})_{\text{fast}}$ 的比值进行求解。在实验中调节 GO 纳米颗粒的初始浓度 N_0 不变,得到简化后 α 的计算公式如式(1)所示^[13]。

$$\alpha = \frac{k_{11}}{(k_{11})_{\text{fast}}} = \frac{\frac{1}{N_0} \left(\frac{dR_h(t)}{dt} \right)_{t \rightarrow 0}}{\frac{1}{(N_0)_{\text{fast}}} \left(\frac{dR_h(t)}{dt} \right)_{t \rightarrow 0, \text{fast}}} = \frac{\left(\frac{dR_h(t)}{dt} \right)_{t \rightarrow 0}}{\left(\frac{dR_h(t)}{dt} \right)_{t \rightarrow 0, \text{fast}}} \quad (1)$$

式中, $R_h(t)$ 为胶体颗粒的水力学半径,nm; t 为反应时间,s;下标“fast”为指扩散凝聚阶段,通过对不同阳离子浓度下初始阶段的 $R_h(t)$ 和 t 进行回归分析,得到对应的 α 值。

在进行该凝聚实验时,首先向样品瓶中加入计算设定量的 GO 纳米颗粒悬浮液,然后依次加入相应体积的 FA 溶液及电解质溶液,再通过加超纯水定容至同样的溶液体积,快速均匀混合后迅速测量其在凝聚过程中水力学半径随时间的变化,以 15s 为间隔,实验周期为 18min 左右。

2 结果与讨论

2.1 分散液中 GO 的理化性质

两种不同粒径 GO(GO₅₀₀ 和 GO₂₀₀)分散水溶液的理化性质见表 1。由表可知,两种 GO 分散水溶液均为棕黄色透明状、近中性;纳米颗粒测定尺寸与生产商提供数据基本相符。水中 GO 纳米颗粒表面均呈较强的电负性,|ζ| 均在 30mV 以上;这可能是 GO 在水中稳定分散的主要原因。而 GO₂₀₀ 的表面电负性更强,说明其具有更高的稳定性。有研究认为,GO 表面含有的—COOH、—OH 等亲水官能团,易在水中发生水解、去质子化,使得其表面呈电负性,从而在颗粒间形成较强的静电斥能,稳定分散于水中^[14]。

表 1 GO 纳米颗粒理化性质

项目	GO ₅₀₀	GO ₂₀₀
外观性质	棕黄色透明	棕黄色透明
pH	6.24~6.38	6.27~6.44
粒径/nm	504.3~553.0	213.8~271.7
ζ 电位/mV	-32.2~-35.8	-33.2~-40.0

2.2 pH 对分散液中 GO 稳定性的影响

分散液中 GO₅₀₀ 和 GO₂₀₀ 的粒径和 ζ 电位随 pH 的变化情况见图 1。由图可知,两种 GO 的表面性质随溶液 pH 的变化规律较为一致:酸性条件下,先随 pH 升高,|ζ| 增大,颗粒粒径减小;其后 |ζ| 和粒

径逐渐趋于稳定,不再随 pH 而变化。这是因为随 pH 增大,溶液中负离子浓度上升,GO 表面携带的含氧官能团去质子化程度提高, $|\zeta|$ 增大,并使得纳米颗粒间的静电斥能增大,不易发生凝聚,颗粒粒径因而变小。当 pH 上升到一定程度后,GO 表面携带的含氧官能团可能已达完全去质子化, $|\zeta|$ 不再增大,粒径保持稳定。稳定状态下,GO₂₀₀ 具有的 $|\zeta|$ 高于 GO₅₀₀,表明其表面具有更高的含氧基团含量,进一步证明其可能在水中具有更好的稳定性。天然水体的 pH 通常为 5~9,在此范围中,GO 表面去质子化程度和表面电位均较高,易于在水中稳定分散。

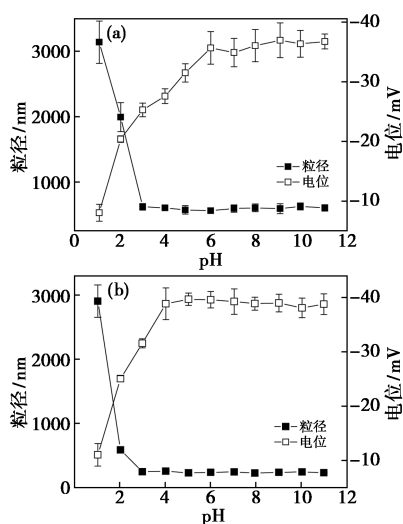


图1 pH 对 GO₅₀₀ (a) 和 GO₂₀₀ (b) 粒径和 ζ 电位的影响

2.3 GO 纳米颗粒的凝聚过程

向 GO₅₀₀ 和 GO₂₀₀ 两种稳定分散液中投加不同浓度的 Na⁺ 和 Ca²⁺, 其凝聚过程见图 2。由图可知,两种阳离子均可引起水中 GO 纳米颗粒的凝聚,凝聚后颗粒粒径随反应时间的延长而增大,凝聚速度随阳离子浓度升高而增大。GO₅₀₀ 在 Na⁺ 为 40~80 mmol/L、Ca²⁺ 为 0.5~1.5 mmol/L 的浓度条件下,对应的颗粒凝聚速度均随着阳离子浓度增大而明显提高;而当 Na⁺ 高于 120 mmol/L、Ca²⁺ 高于 1.60 mmol/L 时,阳离子浓度对颗粒的凝聚速度影响并不显著。初步表明水中 GO₅₀₀ 的凝聚过程可分为两个不同的阶段。在相同的实验条件下,GO₂₀₀ 凝聚后粒径增长速度显著慢于 GO₅₀₀,且只停留在反应控制凝聚阶段,这进一步表明粒径小的 GO 分散性更好,凝聚速度相对较慢,稳定性高。小尺寸 GO 具有更好分散性的原因可能是其具有更高的静电斥力和较低的范德华引力^[15]。

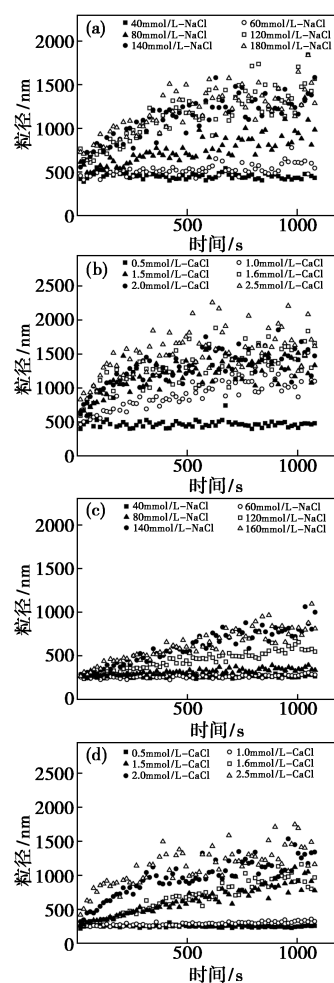


图2 离子类型和浓度对 GO₅₀₀ (a—b) 和 GO₂₀₀ (c—d) 凝聚过程的影响
[Na⁺: (a) 和 (c); Ca²⁺: (b) 和 (d)]

2.4 天然有机物对 GO 表面性质的影响

FA 存在条件下,投加两种阳离子,凝聚反应进行 3h 后,GO₂₀₀ 纳米颗粒粒径和 ζ 电位变化情况见图 3。由图可知,无 FA 存在时,两种阳离子均引起 GO 表面 $|\zeta|$ 的大幅下降,促进凝聚反应的发生,颗粒粒径大幅提高。这一现象发生的原因可通过压缩双电层机制加以解释,即金属阳离子的投加使得 GO 表面的双电层变薄,表面电位急剧下降,进而导

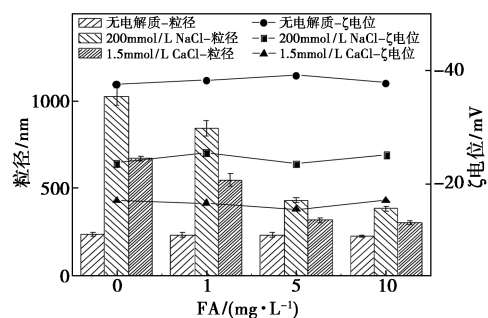


图3 FA 对 GO₂₀₀ 纳米颗粒粒径及 ζ 电位的影响

致颗粒间的排斥势能减小、势垒降低,颗粒易发生相互碰撞而凝聚。而 FA 存在时,凝聚反应 3h 后,颗粒粒径较无 FA 时显著变小,这表明 FA 对 GO 的凝聚有着明显地抑制作用,可增强水中 GO 纳米颗粒的分散性。同时,GO 颗粒表面所带 $|\zeta|$ 未发生显著变化,表明 FA 不是通过改变其表面电性来影响其凝聚过程。

2.5 GO 凝聚动力学

水中 GO_{200} 的有效碰撞效率 α 随 Na^+ 、 Ca^{2+} 浓度的变化情况见图 4。由图可知,无 FA 存在时,随阳离子浓度增大,有效碰撞率 α 总体呈现先上升后稳定的趋势,与经典的胶体稳定性(DLVO)理论相符。GO 的凝聚过程可划分为两个阶段:(1)反应控制凝聚阶段,即在阳离子浓度较低条件下,随着阳离子浓度的增大,压缩双电层作用增强,颗粒间更易碰撞凝聚,有效碰撞率 α 随之提高;(2)扩散控制凝聚阶段,即在阳离子浓度较高的条件下,颗粒表面的自由反离子已被全部置换,表面 $|\zeta|$ 降为临界值,颗粒间的势垒基本消失,每一次碰撞均可造成不可逆的凝聚,有效碰撞率 α 不再随阳离子浓度变化而改变,大小始终为 1。反应控制阶段和扩散控制阶段的交点被称为临界凝聚浓度(CCC),即胶体颗粒发生扩散凝聚的最低阳离子浓度。通过计算,本实验中无天然有机物存在时, Na^+ 、 Ca^{2+} 的 CCC 分别约为 186.0 和 1.8mmol/L。CCC(Ca^{2+})/CCC(Na^+)为 $Z^{-6.6}$,与 Schulze-Hardy 规则[CCC 与阳离子价数(Z)的-6 次方成正比]接近,这也进一步证明水中 GO 纳米颗粒的凝聚过程符合 DLVO 理论。

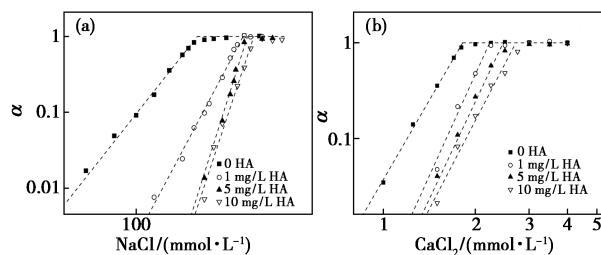


图 4 NaCl (a)和 CaCl_2 (b)投加量对 GO_{200} 有效碰撞概率 α 的影响

FA 存在时,相同反应条件下所得有效碰撞率 α 值均较无 FA 时显著降低,且呈现随 FA 浓度增大而降低的趋势。同时,FA 浓度为 1mg/L、5mg/L 和 10mg/L 条件下, Na^+ 凝聚体系的 CCC 分别为 296.7mmol/L、310.0mmol/L 和 330.7mmol/L, Ca^{2+} 凝聚体系的 CCC 分别为 2.2mmol/L、2.5mmol/L 和 2.7mmol/L,均大幅高于无 FA 时的

有效碰撞率 α 值;且随 FA 浓度提高,CCC 也显著提高,这也证明 FA 可使 GO 颗粒间凝聚反应速度变慢,显著抑制了凝聚反应的发生。已有研究发现,GO 可通过其表面 π - π 键堆积,吸附大分子天然有机物,如 FA^[14],并使 FA 被牢固吸附在 GO 表面。而被吸附的大分子天然有机物可形成较强的空间位阻作用,阻碍 GO 颗粒间的凝聚,进而增强了 GO 纳米颗粒在水中的稳定性。这应是天然有机物抑制水中 GO 纳米颗粒凝聚的主要原因,也与其他典型碳纳米材料在水中的凝聚规律相一致^[16-17]。

在天然水体中,普遍存在着各种电解质, Na^+ 约为 0.7~25mg/L, Ca^{2+} 为 2~12mg/L^[18];这两种电解质浓度远低于本研究所得的 GO 纳米颗粒的 CCC。因此,当 GO 纳米材料进入实际水环境以后,并不会发生快速凝聚,仍可稳定悬浮于水体中。同时,天然水体中广泛存在着各种类型的天然有机物,其对 GO 在水中的分散与凝聚影响巨大,进一步深入研究其对水中 GO 稳定性的影响有重要的环境意义。

3 结论

(1)选取 Hummers 法制备的两种不同平均粒径的 GO 在分散水溶液中均呈较强的电负性,小尺寸 GO 的稳定性更好,pH 升高可以增强其稳定性。投加两种不同阳离子均会产生压缩双电层作用使 GO 颗粒发生凝聚,反应后颗粒的 $|\zeta|$ 减小、粒径增大;二价阳离子比一价阳离子对 GO 纳米颗粒的凝聚具有更强的促进作用。

(2)GO 纳米颗粒在水中的凝聚过程与经典的胶体稳定性理论相符合,分为反应控制和扩散控制两个阶段。 Na^+ 和 Ca^{2+} 的临界凝聚浓度分别为 186.0 和 1.8mmol/L,该浓度值远高于两种阳离子在天然水体中的实际浓度。当 GO 纳米材料进入实际的水环境后,并不会发生快速凝聚,仍可稳定悬浮于水体中。

(3)FA 存在时,可通过空间位阻作用,使得 GO 颗粒间凝聚反应速率降低,有效碰撞概率减小,增强了其在水中的稳定性。

参考文献

- [1] Novoselov K S, Fal V I, Colombo L, et al. A roadmap for graphene[J]. Nature, 2012, 490(7419): 192-200.
- [2] Dreyer D R, Park S, Bielawski C W, et al. The chemistry of graphene oxide[J]. Chemical Society Reviews, 2010, 39(1): 228-240.

- [3] Eda G, Fanchini G, Chhowalla M. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material [J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(5): 270-274.
- [4] Li C, Li Z, Zhu H, et al. Graphene nano-“patches” on a carbon nanotube network for highly transparent/conductive thin film applications [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(33): 14008-14012.
- [5] Niu Z, Du J, Cao X, et al. Electrophoretic build-up of alternately multilayered films and micropatterns based on graphene sheets and nanoparticles and their applications in flexible supercapacitors [J]. *Small*, 2012, 8(20): 3201-3208.
- [6] Robinson J T, Perkins F K, Snow E S, et al. Reduced graphene oxide molecular sensors [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(10): 3137-3140.
- [7] Sun X, Liu Z, Welsher K, et al. Nano-graphene oxide for cellular imaging and drug delivery [J]. *Nano Research*, 2008, 1(3): 203-212.
- [8] Chowdhury I, Duch M C, Mansukhani N D, et al. Deposition and release of graphene oxide nanomaterials using a quartz crystal microbalance [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(2): 961-969.
- [9] Lee B M, Seo Y S, Hur J. Investigation of adsorptive fractionation of humic acid on graphene oxide using fluorescence EEM-PARAFAC [J]. *Water Research*, 2015, 73: 242-251.
- [10] Arvidsson R, Molander S, Sandén B A. Review of potential environmental and health risks of the nanomaterial graphene [J]. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 2013, 19(4): 873-887.
- [11] Mao H Y, Laurent S, Chen W, et al. Graphene: promises, facts, opportunities, and challenges in nanomedicine [J]. *Chemical Reviews*, 2013, 113(5): 3407-3424.
- [12] Zhao J, Wang Z, White J C, et al. Graphene in the aquatic environment: adsorption, dispersion, toxicity and transformation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(17): 9995-10009.
- [13] Chen K L, Elimelech M. Aggregation and deposition kinetics of fullerene (C60) nanoparticles [J]. *Langmuir*, 2006, 22(26): 10994-11001.
- [14] Chowdhury I, Duch M C, Mansukhani N D, et al. Colloidal properties and stability of graphene oxide nanomaterials in the aquatic environment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(12): 6288-6296.
- [15] Yoon K Y, An S J, Chen Y, et al. Graphene oxide nanoplatelet dispersions in concentrated NaCl and stabilization of oil/water emulsions [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 403: 1-6.
- [16] Mashayekhi H, Ghosh S, Peng D, et al. Effect of natural organic matter on aggregation behavior of C₆₀, fullerene in water [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2012, 374(1): 111-117.
- [17] 方华, 方若雨, 于江华, 等. 典型碳纳米材料在水中的凝聚特性比较 [J]. *中国环境科学*, 2016, 36(5): 1476-1481.
- [18] 张宝贵. 环境化学 [M]. 武汉: 华中科技大学出版社, 2009, 115.

收稿日期: 2017-08-07

修稿日期: 2018-09-14

(上接第 156 页)

3 结论

以葡萄糖为碳源、硝酸铁为铁源, 六次甲基四胺为氮源及沉淀剂, 水热法合成铁/碳微球氧还原催化剂前驱体, 再在氨气气氛中热处理制备出氧还原催化剂, 并探究热处理温度对催化剂活性的影响。研究发现, 热处理温度最好在 800℃, 该催化剂催化的氧还原反应遵循四电子反应路径, 800℃处理后催化剂中吡啶氮和吡咯氮总占比最大; 采用包覆结构使得催化剂可在酸性电解质中长时间保持较好的性能。

参考文献

- [1] 段昊男, 陈韬, 刘金科, 等. 氯化钛-碳纳米管复合载体负载铂催化剂的催化活性与稳定性研究 [J]. *化工新型材料*, 2017, 45(9): 175-177.
- [2] 杜文, 刘虹, 郭巧梅, 等. 碳微球的微观结构及电催化活性表征研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2009.
- [3] Li G L, Liu C D, Chen S M, et al. Promotion of oxygen reduction performance by Fe₃O₄ nanoparticles support nitrogen-doped three dimensional meso/macroporous carbon based electrocatalyst [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(7): 4133-4145.
- [4] Sun X M, Liu J F, Li Y. Oxides@C core-shell nanostructures: one-pot synthesis, rational conversion, and Li storage property [J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(15): 3486-3494.
- [5] Wu Z S, Yang S, Sun Y, et al. 3D nitrogen-doped graphene aerogel-supported Fe₃O₄ nanoparticles as efficient electrocatalysts for the oxygen reduction reaction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(22): 9082-9085.
- [6] Yao W T, Yu L, Yao P F, et al. Bulk production of nonprecious metal catalysts from cheap starch as precursor and their excellent electrochemical activity [J]. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(6): 3235-3244.
- [7] You C, Dang D, Qiao X, et al. An ultra high performance multi-element doped mesoporous carbon catalyst derived from poly (4-vinylpyridine) [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(46): 23512-23519.
- [8] Hang Q, Chen S, Ma T, et al. TiN supported cobalt and molybdenum nitrides as an efficient oxygen reduction reaction catalyst in acid medium [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2017, 12(7): 6340-6351.

收稿日期: 2018-06-27