

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018112004

毛翰, 董蕙, Ghosh Saikat, 等. pH 值、离子强度和粒径对氧化石墨烯稳定性的影响[J]. 环境化学, 2019, 38(10): 2300-2305.

MAO Han, DONG Hui, Gohsh Saikat, et al. The effects of pH, ionic strength and particle size on the stability of graphene oxide[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(10): 2300-2305.

## pH 值、离子强度和粒径对氧化石墨烯稳定性的影响\*

毛翰<sup>1</sup> 董蕙<sup>1</sup> Ghosh Saikat<sup>1\*\*</sup> 王振全<sup>1</sup> 郭进<sup>2</sup>

(1. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明, 650504; 2. 云南省红河州环境监测站, 红河, 661100)

**摘要** 氧化石墨烯(Graphene oxide, GO)表面具有丰富的官能团和较高的比表面积,能够作为膜材料应用于膜分离技术.然而,目前合成GO的技术很难保证其横向尺寸的均一性.此外,GO在自然水环境中分散性的稳定性受环境中pH值和离子强度的影响.本文研究了横向尺寸、pH值和离子强度对GO表面双电层电荷或结构组装所需的相互作用力的影响.从原位原子力显微镜(Atomic force microscope, AFM)获得的力-距离曲线(F-D)可以看出,溶液条件对DLVO力的作用.GO的双电层静电斥力随着pH值的升高而增大,这可能是由于表面官能团的电离作用增强所致.但随着离子强度的增加,双电层斥力减小,得到的数据与DLVO理论一致.通过Zeta电位和开尔文探针力显微镜(Kelvin probe force microscopy, KPFM)测量,确定了氧化石墨烯片层表面电荷的不均匀性.

**关键词** 氧化石墨烯, 力曲线, 双电层.

## The effects of pH, ionic strength and particle size on the stability of graphene oxide

MAO Han<sup>1</sup> DONG Hui<sup>1</sup> Gohsh Saikat<sup>1\*\*</sup> WANG Zhenquan<sup>1</sup> GUO Jin<sup>2</sup>

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, 650504, China;

2. Yunnan Honghe Environmental Monitoring Station, Honghe, 661100, China)

**Abstract:** High specific surface area and abundance of functional groups have facilitated the potential application of graphene oxide (GO) as a suitable material for membrane technology. However, synthesis techniques have not ensured the uniformity of GO transverse size required for membrane generation. In addition, poly-dispersity of GO in natural water attributed to variation in stability of GO as a function of pH and ionic strength. In this article, we studied the role of transverse size and pH and ionic strength on GO's electric double layer charge or interaction forces required for designing assembled structures. The role of solution parameters on DLVO forces were identified from the force-distance curve (F-D) obtained from *in situ* Atomic force microscope (AFM). The electrostatic repulsive force on GO tended to increase with the rise in pH possibly due to enhance ionization of the surface functional moieties. However, increasing ionic strength reduced the electrical double layer repulsive force and the obtained data was in coherence with DLVO theory. Particle size-dependent surface charge inhomogeneity of GO-platelets were determined from zeta potential and Kelvin probe force microscopy (KPFM) measurements.

2018年11月20日收稿(Received: November 20, 2018).

\* 国家自然科学基金(41573100)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41573100).

\*\* 通讯联系人, Tel: 15887085160, E-mail: sghosh12@qq.com

Corresponding author, Tel: 15887085160, E-mail: sghosh12@qq.com

**Keywords:** graphene oxide, force curve, electrical double layer.

氧化石墨烯(Graphene Oxide, GO)作为石墨烯的一种重要衍生物,由于它具有理想的比表面积、二维平面结构、 $\pi$ 电子共轭体系和表面丰富的官能团<sup>[1]</sup>,在物理、化学、材料科学等领域受到广泛的关注<sup>[2]</sup>.GO 表面丰富的官能团,例如羟基、羧基等,赋予了它良好的亲水性使其能够在水相环境悬浮.当颗粒表面的 Zeta 电位绝对值超过 30 mV,颗粒间的静电斥力会阻止其相互团聚,就能够形成稳定的悬浮体系<sup>[3]</sup>.GO 在水相环境中表面官能团电离使其表面带电,当 GO 在  $\text{pH} \geq 4$  水相条件下,Zeta 电位  $\leq -30$  mV<sup>[4]</sup>.目前,GO 已经被用作有机和无机污染物的高效吸附材料<sup>[5-6]</sup>,良好的悬浮稳定性能够提高其在应用环境中的吸附时长,提高吸附效率.影响胶体稳定性的主要因素是环境介质中的 pH、离子强度等<sup>[7]</sup>,通过调节 pH 值和离子强度去控制 GO 纳米片层表面双电层静电排斥力的大小是提高其在应用环境中稳定性并促进其吸附效率的重要途径之一.Lanphere 等<sup>[8]</sup>研究了离子强度对 GO 在地下水环境中稳定和迁移的影响,结合动态光散射、动力学表征等阐明较强离子浓度会导致 GO 的团聚.另外,因为可电离的羧基官能团主要分布在 GO 片层边缘<sup>[9]</sup>,Wang 等证明不同横向尺寸的 GO 边缘长度与片层表面面积比不同导致其 Zeta 电势也不同,较小横向尺寸的 GO 具有更高的 Zeta 电势<sup>[4]</sup>.

已报道的文献主要通过 zeta 电位、动态光散射、紫外分光光度计、高倍显微镜、总有机碳分析仪等技术手段,从 zeta 电位、颗粒粒径、悬浮液浓度等非原位指标变化,表征 pH 值和离子强度对于 GO 的悬浮稳定性造成的影响<sup>[10-11]</sup>.本文利用原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)的力-距离曲线对 GO 片层间静电排斥力进行原位模拟探测,通过对物质表面双电层静电斥力的作用距离(德拜长度)及大小的测量,为纳米颗粒在纳米尺度上相互作用力的环境行为归趋提供进一步的解释.同时,GO 在水相环境中会发生纳米尺度上的自组装和多元组装,不同结构产生不同物化性质,力曲线为其在结构形成所需的相互作用力的探测提供潜在应用.由于 Zeta 电位分析仪测量 GO 片层在水相中表面 Zeta 电势,受环境介质因子影响较大,使用开尔文探针力显微镜(kelvin probe force microscopy, KPFM)直接探测不同横向尺寸的 GO 表面真实电势,为不同性质的同种物质提供单一的表面电势分析.

## 1 实验部分 (Experimental section)

### 1.1 尺寸分离

GO(购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,型号:G139803)称取 500 mg 的 GO 置于 1 L 烧杯并加入超纯水配制浓度为  $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的溶液,使用超声细胞破碎仪(购自赛默飞世尔科技(中国)有限公司,型号:FB120)超声 0.5 h,保证 GO 纳米片均匀分散在水溶液中.

使用高速离心机(购自赛特湘仪离心机仪器有限公司,型号:GL-21M),在  $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  转速下离心 0.5 h 得到沉淀和上清液,收集得到的沉淀加入超纯水,重复离心水洗 3 次保留沉淀得到大横向尺寸的氧化石墨烯 B-GO.在  $10000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  转速下离心 0.5 h 低转速下得到的上清液,收集得到的上清液加入超纯水,重复离心水洗 3 次保留上清液得到小横向尺寸的氧化石墨烯 S-GO.将 B-GO 和 S-GO 装入透析袋内,浸泡在装有超纯水的容器中,透析 24 h,间隔 12 h 更换一次容器中的超纯水.透析结束后,收集透析袋内的氧化石墨烯分别得到大横向尺寸 B-GO 和小横向尺寸 S-GO.

使用多模式扫描探针显微镜(购自布鲁克科技有限公司,型号:MultiMode 8)的原子力显微镜 Scansyst-Air 模式测量尺寸,图像使用布鲁克公司 NanoScope Analysis 离线软件进行粒径统计与分析.

### 1.2 $\zeta$ -电位

使用 Zeta 电位仪(购自美国 Bruker 海文仪器有限公司,型号:NanoBrook 90plus PALS)测量 GO、B-GO 和 S-GO 在  $\text{pH}=4, 5, 6, 7, 8, 9, 10$  条件下及背景液为  $C_{\text{NaCl}}=0, 0.01, 0.03, 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时  $\text{pH}=4$  和  $\text{pH}=7$  的 zeta 电势.

### 1.3 表面电势

开尔文探针力显微镜(KPFM)是一种能在纳米尺度上测量多种材料表面电势的工具<sup>[12]</sup>.将掺杂硅片(购自合肥科晶材料技术有限公司, Si N 型掺 As,  $\text{dia}4'' \times 0.5 \text{ mm}$ , 单面抛光,  $R:0.001-0.005$ )切割成

0.8 cm×0.8 cm 的大小,浸泡在丙酮中使用超声波清洗仪超声 15 min,使用超纯水冲洗干净表面后氮气吹干,再放入乙醇中使用超声波清洗仪超声 5 min.最后,使用超纯水清洗干净并用氮气吹干做样.将样品吸附在硅片后,使用 SPI 导电银胶(购自上海纳腾仪器有限公司)将硅片粘在铁片上从而与样品台导通,使用布鲁克公司 MM8 型号扫描探针显微镜的 AM-KPFM 模式测量表面电势.

#### 1.4 双电层斥力测量

基于原子力显微镜的力-距离(FD)曲线,能使研究人员将(原)分子成像与物理、化学和生物相互作用的定量映射相结合<sup>[13]</sup>.使用原子力显微镜的 Scansyst-Liquid 模式模拟自然环境进行原位表征,测量在不同 pH 值(pH=4、7、9)、不同离子浓度( $C_{\text{NaCl}}=0.01、0.03、0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )条件下 GO 的静电双电层作用力的力曲线.数据结果使用布鲁克公司 NanoScope Analysis 离线软件进行力曲线的处理与分析.

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 不同横向尺寸 GO 的 Zeta 电势和表面电势分析

图 1 是扫描相同范围 S-GO 和 B-GO 的 AFM 图像,通过 NanoScope Analysis 软件 Particle Analysis 功能的分析,得到颗粒粒径的直方分布图.同样的扫描范围内,对比 S-GO 和 B-GO 的粒径分布,S-GO 的粒径 79.8%分布在 0.1—0.5  $\mu\text{m}$  范围内,B-GO 的粒径 61.1%分布在 0.5—4.3  $\mu\text{m}$  范围内.

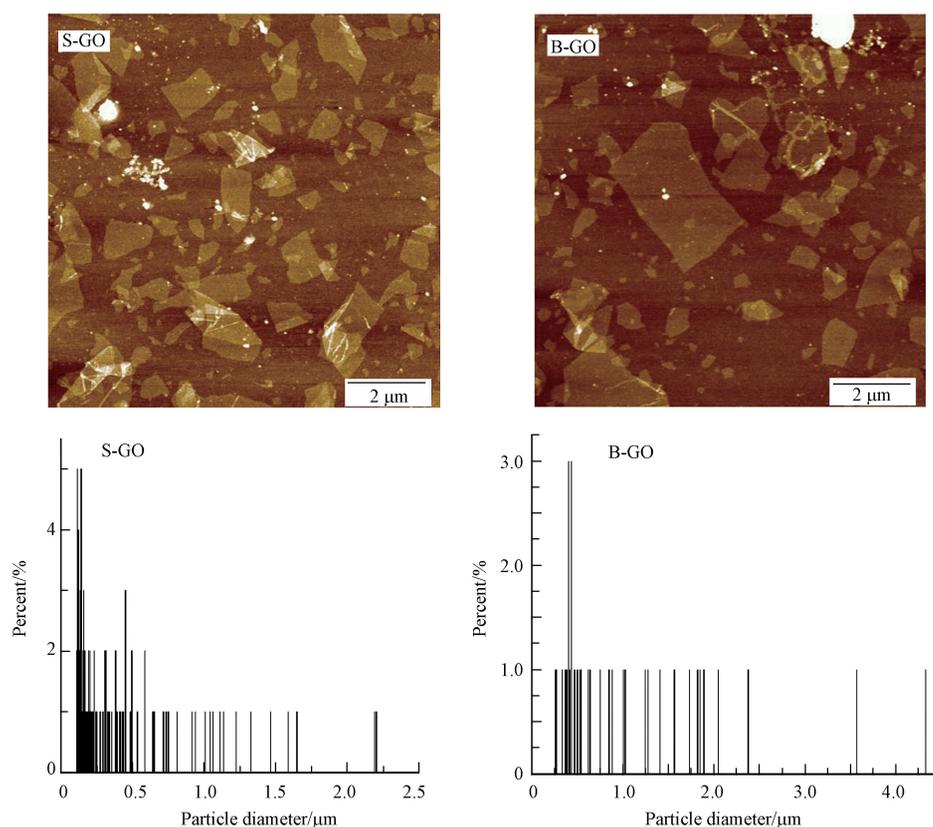


图 1 氧化石墨烯的 AFM 图像及颗粒半径分布直方图

Fig.1 AFM image and particle diameter histogram of GO

在双电层模型及其相关性质中,固-液界面的 Zeta 电势是一个基本参数<sup>[14]</sup>,Zeta 电势可以提供胶体粒子表面双电层(Electrical Double Layer, EDL)有效表面电荷密度和电性正负<sup>[15]</sup>.Zeta 电势与 EDL 产生的电场作用力距离(德拜长度)也有着紧密地联系<sup>[16]</sup>,单一的胶体溶液体系,EDL 层颗粒的静电斥力是影响体系稳定的主要因素之一.

在图 2,GO、B-GO 和 S-GO 的 Zeta 电势绝对值随着 pH 值的增高而增高,同 pH 值条件下 S-GO 的 Zeta 电势高于 B-GO.由于 GO 富含官能团,羧基主要在 GO 边缘,羟基和环氧基主要分布在片层表面<sup>[9]</sup>,

随着 pH 值的升高,分布在 GO 边缘的—COOH 随着  $\text{OH}^-$  离子浓度的升高而大量的解离  $\text{H}^+$  离子,使片层的 EDL 表面电荷密度增高,而 GO 的边缘长度与片层表面面积比随着横向尺寸的增加而变小<sup>[4]</sup>,所以横向尺寸较小的 GO 具有更高的表面电荷密度.因此,在同等 pH 条件下,横向尺寸较大的氧化石墨烯易于聚沉,从而影响其在水环境中的迁移与转化.

pH 值相同时,由于双电层扩散层反离子强度增加导致 Zeta 电势随着离子浓度的增高而降低,符合压缩双电层理论<sup>[17]</sup>.离子浓度增高导致的 Zeta 电势降低意味着双电层的德拜长度变小,静电斥力的作用距离变短,在短距离范围内主要由短程作用力范德华吸引力起主导作用,吸引力作为 GO 纳米片层之间主要作用力时,片层趋向于团聚.同时,不同价态阳离子体系中,同摩尔浓度的无机盐背景溶液,高价态阳离子体系的离子浓度高于低价态阳离子体系,所以相同液相条件下低价离子 ( $\text{Na}^+$ ) 体系比高价离子 ( $\text{Mg}^{2+}$ ) 的体系的 Zeta 电势绝对值高.高价态  $\text{Mg}^{2+}$  离子体系中还观察到了电荷反转现象<sup>[18]</sup>.

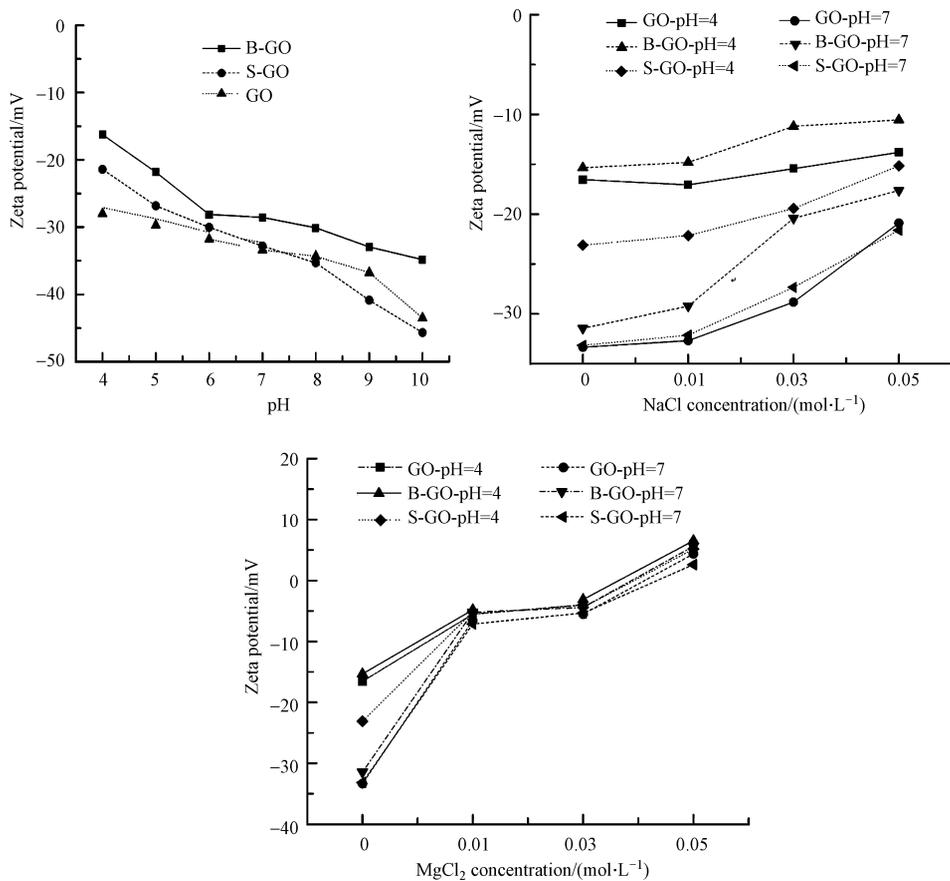


图 2 不同 pH 值和离子强度的 Zeta 电势

Fig.2 Zeta potential with different pH value and ion strength

图 3 为 KPFM 得到的 B-GO 和 S-GO 形貌图和电势图及截线电势.根据形貌图选取不同尺寸的氧化石墨烯进行电势测量.对比电势图,颜色越深电势越高,S-GO 比 B-GO 的颜色更深,进一步使用 NanoScope Analysis 在片层表面选取一段截线进行电势分析,B-GO 的表面电势小于 S-GO 的表面电势,符合 Zeta 电位测量得到的结果.

## 2.2 力曲线

图 4 分别是在不同 pH 条件和不同离子强度的 NaCl、 $\text{Mg}_2\text{Cl}$  背景液下探针接近 GO 表面的力-距离曲线.

图 4A,在不同 pH 值条件下,探针未接触到氧化石墨烯片层间 DLVO 合力最大值为  $F_{\text{pH}=4} = -0.99 \text{ nN}$ ,  $F_{\text{pH}=7} = -0.08 \text{ nN}$ ,  $F_{\text{pH}=9} = 3.59 \text{ nN}$ .结合前面的 Zeta 电势数据可知,由于 pH 值的升高导致氧化石墨烯官能团的大量电离,片层表面电荷密度增高,导致其双电层静电排斥力的增高,  $F_{\text{pH}=9} > F_{\text{pH}=7}$

$> F_{\text{pH}=4}$

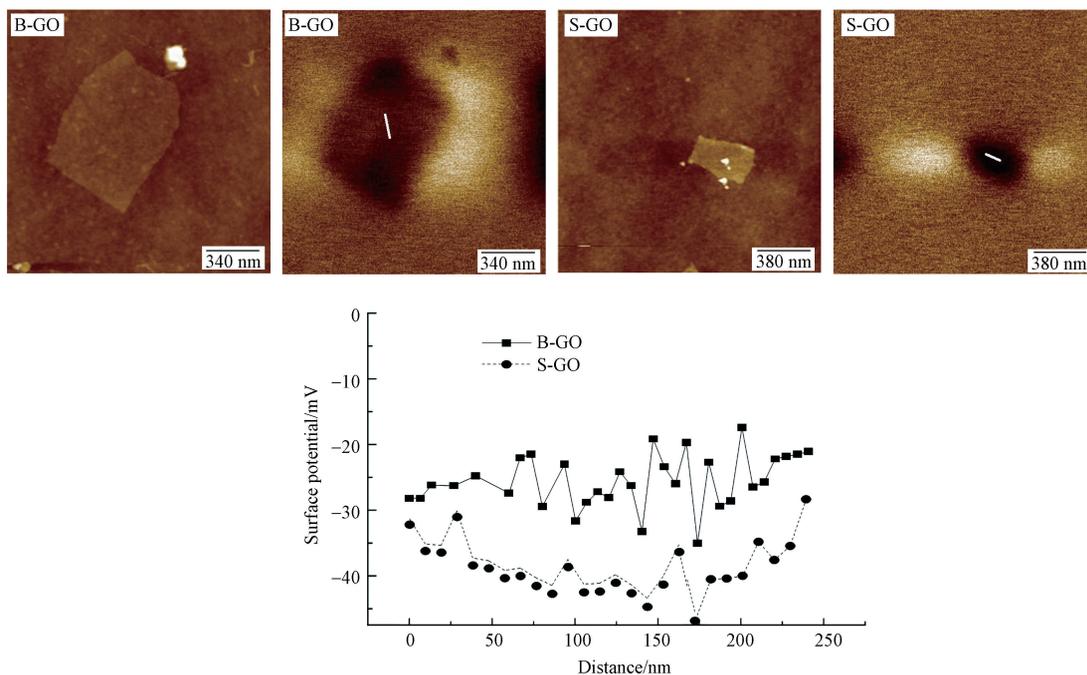


图3 氧化石墨烯 KPFM 图像和截线电势

Fig.3 KPFM image and cut line potential of GO

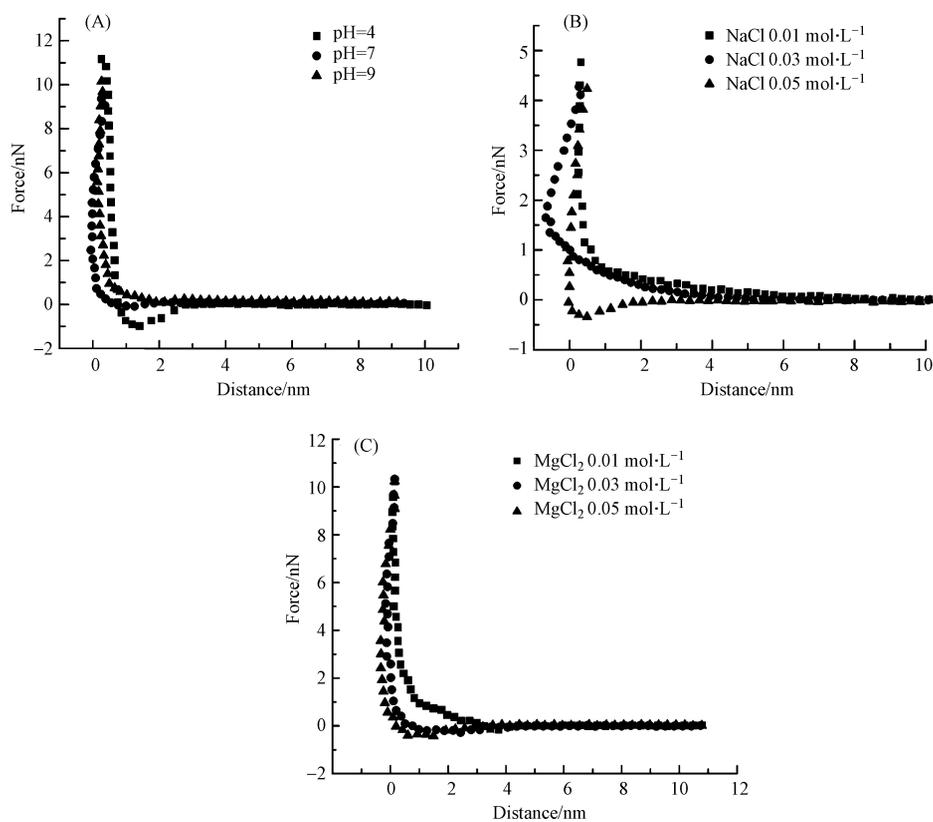


图4 氧化石墨烯不同 pH 值和离子强度的力-距离曲线

Fig.4 Force curve of GO with different pH value and ion strength

图 4B, 不同离子强度条件下, 探针与片层间发生相互作用力的距离  $D_{0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}} = 8.53 \text{ nm}$ ,  $D_{0.03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}} =$

5.66 nm,  $D_{0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}} = 2.87 \text{ nm}$ . DLVO 合力最大值  $F_{0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}} = 1.15 \text{ nN}$ ,  $F_{0.03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}} = 1.04 \text{ nN}$ ,  $F_{0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}} = -0.34 \text{ nN}$ . 图 4C, 不同离子强度条件下, 探针与片层间发生相互作用的距离  $D_{0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}} = 4.45 \text{ nm}$ ,  $D_{0.03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}} = 4.38 \text{ nm}$ ,  $D_{0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}} = 3.86 \text{ nm}$ . DLVO 合力最大值  $F_{0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}} = -0.16 \text{ nN}$ ,  $F_{0.03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}} = -0.28 \text{ nN}$ ,  $F_{0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}} = -0.43 \text{ nN}$ . 随着离子强度的增强发生压缩双电层现象, 双电层的电场作用距离德拜长度变小导致探针与氧化石墨烯片层发生相互作用力的距离变短,  $D_{0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}} > D_{0.03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}} > D_{0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$ . 同时, 伴随着相互作用力作用距离的变短, 以范德华力为主导的短程作用力开始起作用, 所以探针未接触到片层表面时, DLVO 合力最大值随着离子浓度的增强而减小,  $F_{0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}} > F_{0.03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}} > F_{0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$ . 结合 Zeta 数据, 同摩尔浓度背景溶液中阳离子是  $\text{Mg}^{2+}$  体系的离子强度高于  $\text{Na}^{+}$  体系, 所以由于压缩双电层效应, 图 4C 同等摩尔浓度条件下的作用距离 D 和 DLVO 合力小于图 4B 的数据.

### 3 结论 (Conclusion)

研究结果表面, 随着 pH 值的增加, GO 边缘羧基大量电离导致其表面双电层电荷密度增高, 力曲线 DLVO 合力  $F_{\text{pH}=4} < F_{\text{pH}=7} < F_{\text{pH}=9}$ , 双电层表面斥力增强. 随着离子强度增强, GO 表面双电层被压缩, 力曲线 DLVO 合力  $F_{0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}} > F_{0.03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}} > F_{0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$ , 探针与片层相互作用距离  $D_{0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}} > D_{0.03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}} > D_{0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$ , 双电层作用距离变短, 静电斥力变小. 在偏中、碱性或存在单价离子的水环境中离子浓度低于  $0.03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的情况下, GO 具有较为良好的稳定性. 其次, KPFM 测得的横向尺寸较小的 GO 表面电势高, 与 Zeta 电位分析数据相符合, 排除掉复杂液相条件等未知因素对 Zeta 电势的潜在影响.

#### 参考文献 (References)

- [1] KUILLA T, BHADRA S, YAO D, et al. Recent advances in graphene based polymer composites[J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35(11):1350-1375.
- [2] ZHU Y, MURALI S, CAI W, et al. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications[J]. Advanced Materials, 2010, 22(46):3906-3924.
- [3] HUNTER R J. Electrokinetics and the zetapotential. foundations of colloid science[M]. New York: Oxford University Press, 2001, 376-377.
- [4] WANG X, BAI H, SHI G. Size fractionation of graphene oxide sheets by pH-assisted selective sedimentation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(16):6338-6342.
- [5] WANG J, CHEN B. Adsorption and coadsorption of organic pollutants and a heavy metal by graphene oxide and reduced graphene materials [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 281:379-388.
- [6] 闫帅欣, 王方, 王中良. 氧化石墨烯对水环境中金属离子的吸附作用研究进展[J]. 环境化学, 2018, 37(5):180-189.  
YAN S X, WANG F, WANG Z L. Adsorption of metal ions to graphene oxide in aquatic environment[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(5): 1089-1098 (in Chinese).
- [7] WENG L, RIEMSDIJK W H V, HIEMSTRA T. Adsorption of humic acids onto goethite: Effects of molar mass, pH and ionic strength[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 314(1):107-118.
- [8] LANPHERE J D, ROGERS B, LUTH C, et al. Stability and transport of graphene oxide nanoparticles in groundwater and surface water [J]. Environmental Engineering Science, 2014, 31(7):350-359.
- [9] TAMAS SZABÓ, OTTO BERKESI, PETER FORGÓ, et al. Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides[J]. Chemistry of Materials, 2015, 18(11):2740-2749.
- [10] YE N, WANG Z, WANG S, et al. Aqueous aggregation and stability of graphene nanoplatelets, graphene oxide, and reduced graphene oxide in simulated natural environmental conditions: complex roles of surface and solution chemistry[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(11):10956-10965.
- [11] LI D, MULLER, MARC B, GILJE S, et al. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets[J]. Nature Nanotechnology, 2008, 3(2):101-105.
- [12] MELITZ W, SHEN J, KUMMEL A C, et al. Kelvin probe force microscopy and its application[J]. Surface Science Reports, 2011, 66(1):1-27.
- [13] DUFRENE Y F, MARTINEZ-MARTÍN D, MEDALSY I, et al. Multiparametric imaging of biological systems by force-distance curve-based AFM[J]. Nature Methods, 2013, 10(9):847-854.
- [14] KIRBY B J, JR E F H. Zeta potential of microfluidic substrates: 1. theory, experimental techniques, and effects on separations[J]. Electrophoresis, 2010, 25(2):187-202.
- [15] KONKENA B, VASUDEVAN S. Understanding aqueous dispersibility of graphene oxide and reduced graphene oxide through pKa measurements. [J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2012, 3(7):867-872.
- [16] 伊斯雷尔奇维利. 分子间力和表面力(原书第三版). 王晓琳等译.[M].北京:科学出版社,2014.  
ISRAELACHVILI J H. Intermolecular and surface forces (third edition). [M]. Beijing: Science Press, 2014(in Chinese).
- [17] NINHAN B W, YAMINSKY V. Ion binding and ion specificity: The hofmeister effect and onsager and lifshitz theories[J]. Langmuir, 1997, 13(7):2097-2108.
- [18] GREBRRG H, KJELLANDER R. Charge inversion in electric double layers and effects of different sizes for counterions and coions[J]. The Journal of Chemical Physics, 1998, 108(7):2940-2953.