

与 FLS1000 一起探索 “多彩” 氧化石墨烯

前言

近年来，石墨烯材料由于其优异的性能在科研及工业上均得到了极为广泛的关注。石墨烯具有奇特的电子带结构，其价带和导带在动量空间中形成锥形表面，并与狄拉克点相接触（如图 1）。价带和导电带的接触意味着石墨烯没有带隙，被称为零带隙半导体。这种带隙的缺失导致纯的石墨烯在光致发光（PL）方面没有性质，因为零带隙材料无法发光。然而，可以通过氧化石墨烯形成氧化石墨烯，石墨烯中碳原子的 π 电子网被破坏，导致在价带和导带之间形成间隙，从而表现出光致发光特性，打开新应用的大门。

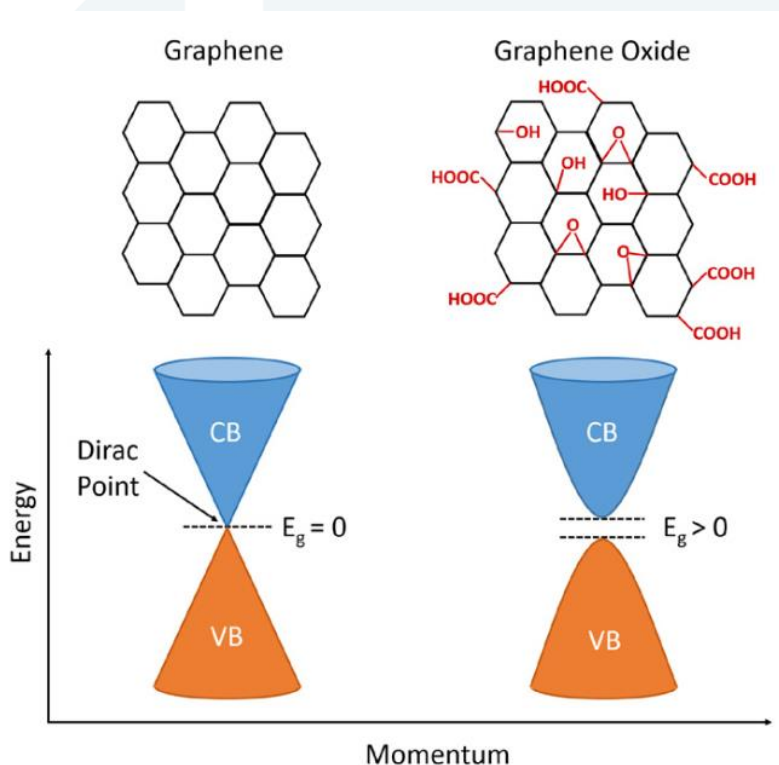


图 1. 石墨烯和氧化石墨烯的化学结构简式与能带示意图，VB=价带，CB=导带

由于氧化石墨烯的光致发光性质与石墨烯晶格的氧化程度有关，因此可以通过改变氧化程度来调节发光性质。在本篇应用中，我们使用 FLS1000 光致发光光谱仪研究了氧化石墨烯的光致发光特性以及如何通过光热还原来进行调节。



图 2. 双激发和双发射单色器的 FLS1000 外观图，用于测试高散射样品

实验

分散在溶剂中的氧化石墨烯购置于 PlasmaChem GmbH，使用去离子水将其稀释至浓度 0.02mg cm^{-3} 。在此浓度下，氧化石墨烯分散液在 350nm 处的吸光度为 0.15，从而避免内滤效应导致光谱畸变。氧化石墨烯的稳态测试使用激发和发射侧均为双单色器的 FLS1000 荧光光谱仪，探测器为 PMT-900 和 PMT-1700，将氧化石墨烯分散液装入 10 mm 径长的石英比色皿中，并使用液体样品支架。在测量过程中，使用内置的磁力搅拌器连续搅拌分散液，以防止氧化石墨烯从悬浮液中脱落。通过将比色皿置于 450 W 氙灯的焦点处，实现了氧化石墨烯分散样品的光热还原。

测试结果

由于氧化石墨烯在水中不溶，只能分散到水溶剂中，因此具有很高的散射。对于高散射、地量子产率的氧化石墨烯而言，其发光测试是具有难度的，这是因为大多数的光谱仪使用单单色器无法完整去除激发光的散射光，而导致测得光谱畸变。FLS1000 具有双双单色器的选项，因为单单色器的杂散光抑制率低，不能很好地去掉杂散光。单单色器的杂散光抑制比为 $1:10^5$ ，而双单色器的杂散光抑制比为 $1:10^{10}$ ，确保即使是微弱的发射或高散射样品的光谱也能准确测试。使用双激发和发射单色器在 300nm 激发下氧化石墨烯的 PL 光谱如图 3 所示。

氧化石墨烯的发射光谱带十分宽，从 350nm 到 1250nm 。为了能够测试到完整的发射光谱，测试使用两个光电倍增管检测器，并针对不同波长范围进行优化。可见光谱范围使用标准检测器 PMT-900 可测范围可到 900 nm ，近红外区使用 PMT-1700 其测试范围可到 1700nm 。在 800 nm 处，即两个检测器量子效率的交点处，可以得到样品的完整光谱如图 3 所示。FLS1000 可以同时容纳五个不同的检测器，检测器之间可以转换，仅使用 FLS1000 的 Fluoracle® 软件即可，不需要硬件的更改。

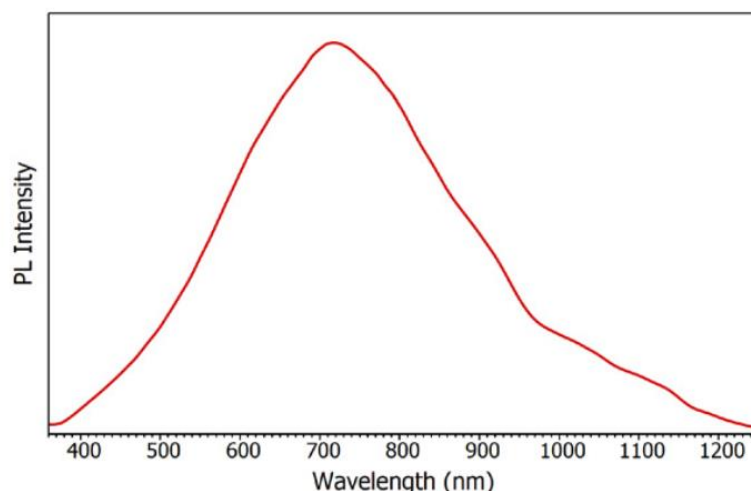


图 3. 氧化石墨烯的发射光谱图。两个检测器在 800nm 处进行校正。可见区 (PMT-900) 测试参数: $\lambda_{ex}=300\text{ nm}$, $\Delta\lambda_{ex}=5\text{ nm}$, $\Delta\lambda_{em}=5\text{ nm}$ 。近红外区 (PMT-1700) 测试参数: $\lambda_{ex}=300\text{ nm}$, $\Delta\lambda_{ex}=10\text{ nm}$, $\Delta\lambda_{em}=20\text{ nm}$ 。

氧化石墨烯的光致发光特性中最有趣的现象就是其发射波长取决于石墨烯被氧化的程度。控制其氧化程度的一种简单方法就是使用光热还原, 即将水状石墨烯氧化物分散暴露在热和光下, 从而引发脱氧反应。为了研究氧化程度对 PL 的影响, 使用聚焦氙灯对石墨烯氧化物分散进行了光热还原。不同曝光时间下测得的 PL 光谱如图 4 所示。

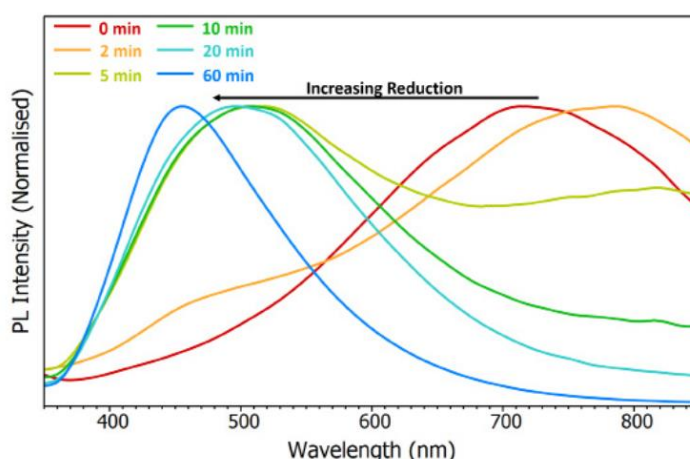


图 4. 石墨烯氧化物的 PL 光谱随光热还原的增加而变化。 $\lambda_{ex}=300\text{ nm}$, $\Delta\lambda_{ex}=5\text{ nm}$, $\Delta\lambda_{em}=5\text{ nm}$ 。

不难看出随着曝光时间的增加(热还原的增加), 在还原 60 分钟后蓝移达到最大值为 450nm。在曝光 2 分钟时, 光谱图中 450nm 处的峰形发生了明显的改变, 这一蓝移不仅仅是由于主峰随曝光时间的移动。而且, 这种变化还来自于 450nm 处发射峰强度随着曝光时间的增加而变强。这表

明，450nm 处的发射峰和 710nm 处的发射峰对应两个化学性质不同的组分，并且在热还原的过程中，710nm 对应的组分可转化为 450nm 对应的组分。

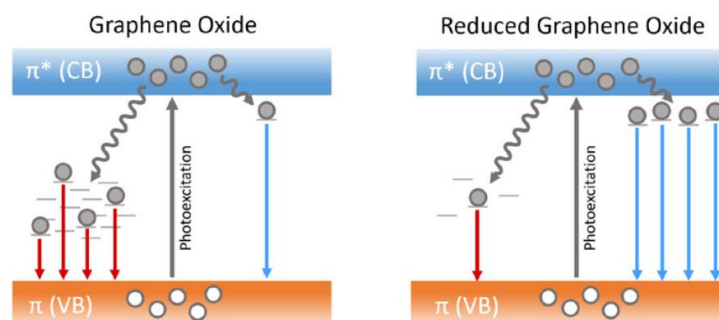


图 5. 氧化石墨烯还原时 PL 位移的原因^[1]。

基于以上信息和已报文献中 PL、XPS 和 AFM 的表征^[1-2]，这两个 PL 峰的在还原时位移的原因是可以确定的。在纯石墨烯分子中，碳都是 sp^2 杂化的。碳 sp^2 的 p-轨道重叠形成 π 键轨道和 π^* 反键轨道，类似于价带和导带。在氧化石墨烯中，每个团簇中无数个碳被氧化成 sp^3 ， sp^3 的碳原子扭曲了石墨烯的结构，并引入无序诱导的缺陷状态。这些无序诱导态的能量比 π - π^* 间隙低，能量分布广泛，造成了以 710 nm 为中心的宽带发射峰（如图 5 左侧所示）。氧化石墨烯被还原后，氧化态 sp^3 碳的数量减少，无序缺陷态的数量也随之减少。还原形成新的纯碳 sp^2 簇和配位簇态的能量高于无序态，并在 450 nm 处产生发射峰（如图 5 右侧所示）。

结论

低量子产率和高散射的氧化石墨烯样品可通过双激发和双发射单色器的 FLS1000 荧光光谱仪，使用标准检测器和近红外检测器进行测试。氧化石墨烯的光谱发射范围为 350-1250nm。其最强峰 710nm 是由于无序诱导缺陷状态引起的辐射。通过光热还原氧化石墨烯，减少晶格无序和能量较高的簇态的形成，发射光谱的最强峰从 710 nm 蓝移至 450nm。

参考文献

- [1] A. Sehrawat, P. Sehrawat, S. S. Islam, P. Mishra & S. Ahmad, *Sci. Rep.* 8 (2018)
- [2] C. Chien, S. Li, W. Lai, Y. Yeh, H. Chen, I. Chen, L. Chen, K. Chen, T. Nemoto, S. Isoda, M. Chen, T. Fujita, G. Eda, H. Yamaguchi, M. Chhowalla, and C. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51, (2012)