

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.06.005

## 不同表面活性剂对氧化石墨烯分散性的影响

李丽君<sup>1</sup>, 卜路霞<sup>1\*</sup>, 刘树彬<sup>2</sup>, 许艳玲<sup>1</sup>, 魏亚平<sup>3</sup>

(1. 天津农学院 基础科学学院, 天津 300384; 2. 天津市白塘口电镀有限公司, 天津 300350; 3. 天津市飞鸽集团联合化工厂, 天津 300163)

**摘要:** 采用超声分散和吸光度法, 考察了十二烷基磺酸钠(SDS)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和吐温80三种不同表面活性剂对氧化石墨烯在水溶液中分散性的影响。结果表明: 随着水溶液中表面活性剂的浓度增加, 氧化石墨烯分散液的电导率也随之增加, 表明添加表面活性剂能够有效提高其分散性。当溶液中SDBS浓度为1.2 mmol/L时, 氧化石墨烯分散液的电导率为0.997 mS/cm。加入SDBS后的氧化石墨烯分散液放置45 h后, 吸光度略微降低, 表明SDBS这种表面活性剂具有良好的分散稳定能力。

**关键词:** 氧化石墨烯; 表面活性剂; 电导率; 分散性

中图分类号: O613.71

文献标识码: A

## Effects of Different Surfactants on Dispersibility of Graphene Oxide

LI Lijun<sup>1</sup>, BU Luxia<sup>1\*</sup>, LIU Shubin<sup>2</sup>, XU Yanling<sup>1</sup>, WEI Yaping<sup>3</sup>

(1. School of Basic Science, Tianjin Agricultural University, Tianjin 300384, China; 2. Tianjin Baitangkou Electroplating Co. Ltd., Tianjin 300350, China; 3. Tianjin Flying Pigeon Group Co. Ltd., Tianjin 300163, China)

**Abstract:** The effects of sodium dodecyl sulfonate (SDS), sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS) and Tween 80 on the dispersibility of graphene oxide in aqueous solution were investigated by ultrasonic dispersion and absorbance spectrophotometry. The results showed that the conductivity of graphene oxide dispersion increased with the increase of surfactant concentration in aqueous solution, indicating that the addition of surfactant could effectively improve its dispersibility. When the SDBS concentration was 1.2 mmol/L, the conductivity of graphene oxide dispersion was 0.997 mS/cm. After the SDBS-added graphene oxide dispersion was left for 45 h, the absorbance decreased slightly, indicating that the surfactant SDBS had a good dispersive stability.

**Keywords:** graphene oxide; surfactant; conductivity; dispersibility

收稿日期: 2020-03-05

修回日期: 2020-04-20

作者简介: 李丽君(1998—), 女, 本科生, email: 1935880607@qq.com

通信作者: 卜路霞, email: buluxia@126.com

基金项目: 天津市大学生创新训练项目(201810061239); 天津农学院教育教学研究与改革项目(2018-A-15)

石墨烯是一种独特的二维材料,具有较高的电导率,极高的载流子迁移率,良好的化学稳定性和优秀的力学性能等,广泛应用在储氢材料<sup>[1]</sup>、复合材料<sup>[2]</sup>、燃料电池<sup>[3]</sup>、生物传感器<sup>[4]</sup>等领域。石墨烯特殊的 $\pi$ - $\pi$ 共轭和范德华作用力导致石墨烯片层容易发生聚集和堆积<sup>[5]</sup>,并且难以均匀分散在溶液中,因此限制了石墨烯的大规模应用。还有选择比石墨烯亲水性强的氧化石墨烯(GO),虽然GO具有大量含氧官能团,但还是不能均匀分散在水中,添加表面活性剂来改善GO的分散性是一种有效措施<sup>[6]</sup>。

表面活性剂利用其基团水解后与疏水基相连的带电荷部分之间产生的静电斥力作用和分子自身的空间位阻作用等来对石墨烯进行改性<sup>[7]</sup>。利用表面活性剂来改善石墨烯的分散性,这种非共价表面修饰法是一种绿色环保,成本低的方法<sup>[8]</sup>。稳定分散是石墨烯广泛使用在复合材料及其他方面的重要前提之一。

本论文在前期研究基础上<sup>[9]</sup>,选用十二烷基磺酸钠(SDS)、SDBS和吐温80这三种表面活性剂与超声相结合的方法,考察其对GO分散性的影响。采用测定电导率和吸光度的方法对GO在水溶液中的分散性和稳定性进行表征。

## 1 实验方法

### 1.1 主要仪器和试剂

主要仪器:KH-100DB型数控超声波清洗器;UV1800型紫外-可见分光光度计;B11-1型恒温磁力搅拌器;DDS-11A型电导率仪。

主要试剂:SDS、SDBS、吐温80都是分析纯;GO为采用Hummers法自制。

### 1.2 溶液配制

GO分散液配制:用电子天平准确地称量一定质量的GO,加入蒸馏水后,在功率为380 W,频率为80 kHz,温度为40℃条件下超声40 min后得到浓度为10、25、30、50、100 mg/L的GO分散液。

不同表面活性剂溶液的配制:分别用电子天平准确称量一定质量的SDS、SDBS粉末和用移液管移取一定体积的吐温80溶液,加入到50 mg/L的GO分散液中,超声分散后配制一系列表面活性剂浓度为0.4、0.6、0.8、1.0、1.2 mmol/L的GO分散液。

### 1.3 样品测定与表征

采用电导率仪测定不同浓度的GO溶液和表面活性剂溶液的电导率,初步筛选不同表面活性剂对GO分散性的影响。采用UV1800型紫外-可见分光光度计对GO分散液的吸光度进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 浓度对电导率影响

从图1可以看出,GO分散液的电导率随着其含量的增加而增加。在GO的含量为30~50 mg/L时,溶液的电导率增大速率较大;而在50~100 mg/L时,溶液电导率增大速率较小。综合考虑,故选用含量为50 mg/L的GO溶液,加入不同表面活性剂,分析对其分散性的影响。

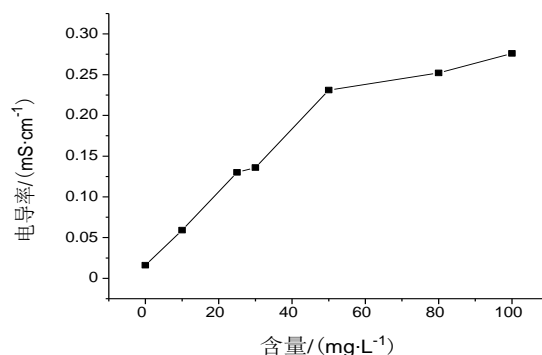


图1 GO含量对电导率的影响

Fig.1 Effect of GO content on conductivity

图2为表面活性剂浓度对电导率的影响,从图2可以看出,SDS、SDBS、吐温80(Tween80)这三种表面活性剂的浓度增加,GO分散液的电导率也随着增大,都能够在一定程度上提高GO的分散能力。在表面活性剂浓度较低时,Tween80由于具有良好的亲水性使GO的分散能力增强,分散液的电导率较高。但当溶液中表面活性剂浓度较高时,阴离子表面活性剂SDBS的浓度对分散液电导率影响比较大,尤其是在含量超过1.2 mmol/L时,分散液的电导率较高,具有较强的分散能力,这可能是由于SDBS具有较高的空间位阻,阻止了GO的团聚。

### 2.2 光吸收曲线测定

图3为50 mg/L GO溶液的光吸收曲线,可以看出,其最大吸收波长 $\lambda_{\max}$ 约为230.0 nm。图4为GO在1.0 mmol/L和1.2 mmol/L SDBS溶液中的光吸收曲线,可以看出其最大吸收波长 $\lambda_{\max}$ 约为

224.5 nm。可以发现,含有SDBS的GO溶液比GO溶液的吸收峰更靠前,发生了蓝移,而且吸光度值增加。根据朗伯-比尔定律,当分散液中GO的含量越高,分散性越好,其对应的吸光度值也越高。因此可以通过测定 $\lambda_{\max}$ 下分散液的吸光度值来考察表面活性剂对GO的分散能力。SDBS这类阴离子表面活性剂的分子吸附在石墨烯片层的数目越多,越能有效地阻止层间聚集。

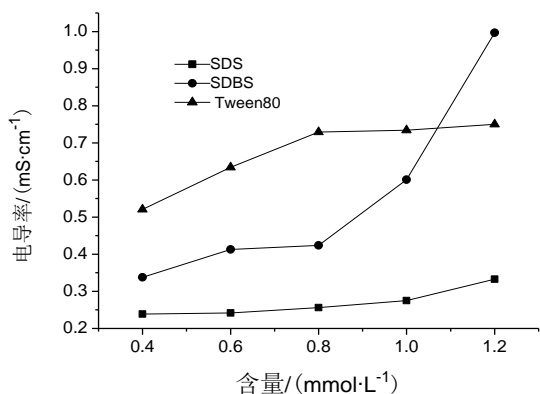


图2 表面活性剂浓度对电导率的影响

Fig.2 Effect of surfactant concentration on conductivity

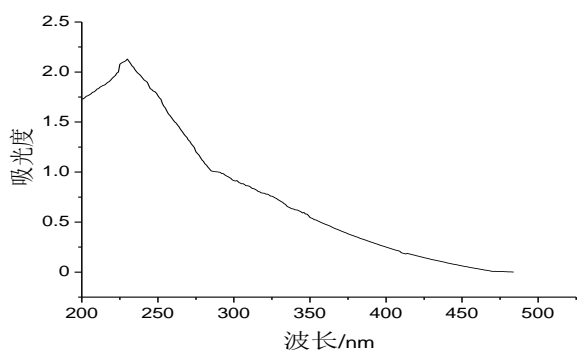


图3 GO溶液的光吸收曲线

Fig.3 The light absorption curve of GO solution

### 2.3 GO分散稳定性

图5为GO在1.0 mmol/L和1.2 mmol/L SDBS溶液中的吸光度随时间的变化曲线。可以看出,在 $\lambda_{\max}$ 为224.5 nm下,GO在SDBS溶液中的吸光度值在放置5 h内有所下降,但在5~45 h之间,吸光度值基本没有改变,趋于稳定。同时,从图5中可以发现,SDBS浓度越大,对GO溶液分散稳定的效果越好。SDBS溶液在45 h内吸光度趋于稳定,也表明采用SDBS为表面活性剂修饰氧化石墨烯,分散液具有较好的稳定性。

### 2.4 GO分散照片

将GO分散液在温度40 °C下超声分散40 min,放置5天后观察其稳定性,见图6所示。可以看出,GO通过超声分散在水中,经放置5天后,有少许的沉积。在10~100 mg/L含量范围内,随着GO含量的增大,沉积量就越多。表明GO在水中不能稳定分散,需要加入表面活性剂等方法来对GO进行改性。

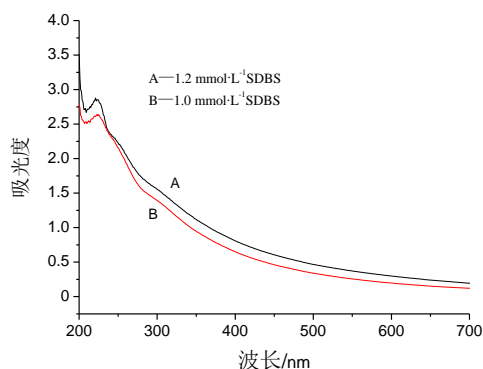


图4 GO在SDBS溶液中的光吸收曲线

Fig.4 The light absorption curve of GO in SDBS solution

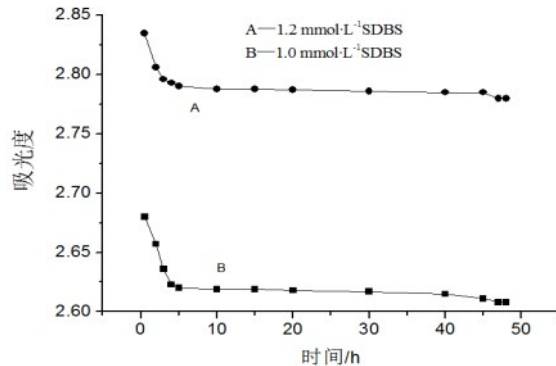
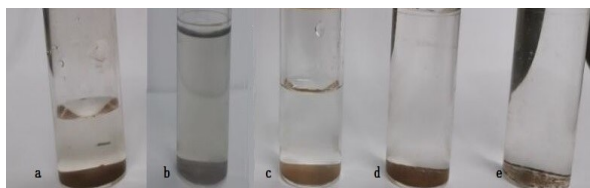


图5 吸光度随时间变化曲线

Fig.5 Absorbance curve with time

加入不同表面活性剂的GO分散液,在同上条件下进行超声分散,放置5天后观察其稳定性,如图7所示,图中从左到右,表面活性剂浓度依次为0.4、0.6、0.8、1.0、1.2 mmol/L。从图7中可以看出,SDS溶液均显浅棕色,溶液底部都有少量棕黑色絮状沉积,随着SDS浓度增加,GO溶液分散效果随之提高,但总体分散性较差。吐温80浓度增加时,GO溶液的颜色也随着加深,GO溶液分散性增强,但由于吐温80为油/水型乳化剂,其本身也为微黄色,其浓度太高时导致GO水性分散液稳定性下降。

SDBS 浓度增加时,GO 溶液分散性增强。当 SDBS 浓度为 1.2 mmol/L 时,溶液颜色明显比低浓度的溶液加深较多,溶液颜色偏黑色,底部基本没有沉积。GO 溶液在此浓度下分散效果较好,表明 SDBS 对 GO 有很好的分散稳定性。



a-100 mg/L; b-50 mg/L; c-30 mg/L; d-25 mg/L; e-10 mg/L

图6 不同含量GO分散液放置5天照片

Fig.6 Photos of GO dispersion with different contents placed for 5 days

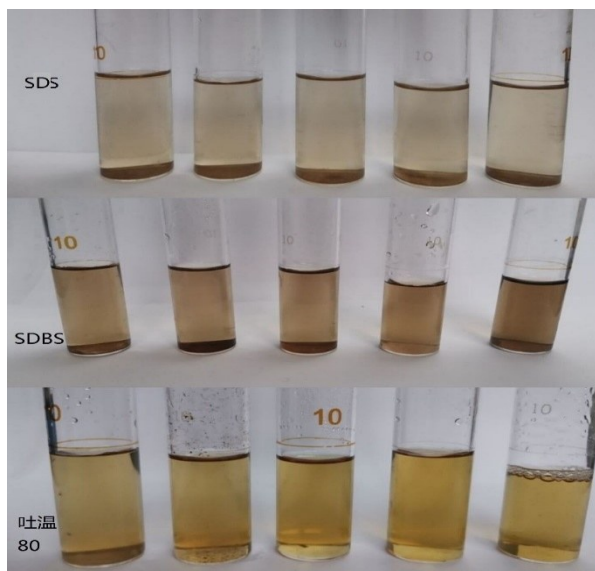


图7 GO在不同浓度表面活性剂溶液中放置5天照片

Fig.7 Photos of GO in different concentrations of surfactant solution placed for 5 days

### 3 结论

采用表面活性剂修饰GO是进一步提高其在水溶液中分散性的有效措施,SDS、SDBS、吐温80这三种表面活性剂都使GO的分散性提高,整体表面活性剂浓度越高,分散性越好。SDBS作为一种阴离子表面活性剂,与带负电荷的GO相互排斥并由于空间位阻阻止了GO的团聚,对GO有很好的分散能力,溶液稳定性也较高。

### 参考文献

- [1] 黄澍,王玮,王康丽,等.石墨烯在化学储能中的研究进展[J].储能科学与技术,2014,3(2):85-95.  
Huang S, Wang W, Wang K L, et al. Recent progress about graphene for chemical energy storage applications [J]. Energy Storage Science and Technology, 2014, 3 (2): 85-95 (in Chinese).
- [2] 曹宇臣,郭鸣明.石墨烯材料及其应用[J].石油化工,2016,45(10):1149-1159.  
Cao Y C, Guo M M. Graphene materials and its applications [J]. Petrochemical Technology, 2016, 45 (10): 1149-1159 (in Chinese).
- [3] Borini S, White R, Wei D, et al. Ultrafast graphene oxide humidity sensors[J]. ACS Nano, 2013, 130(12): 457-460.
- [4] Kim J E, Hun Y H, Lee S, et al. The biomedical applications of graphene [J]. Interface Focus, 2018, 6(3): 283-294.
- [5] 赵冬梅,李振伟,刘领弟,等.石墨烯/碳纳米管复合材料的制备及应用进展[J].化学学报,2014,72(2):185-200.  
Zhao D M, Li Z W, Liu L D, et al. Progress of preparation and application of graphene/carbon nanotube composite materials[J]. Acta Chimica Sinica, 2014, 72(2): 185-200 (in Chinese).
- [6] 王晨,燕绍九,南文争,等.表面活性剂对高浓度石墨烯水分散液制备的影响[J].材料工程,2019,47(7):50-56.  
Wang C, Yan S J, Nan W Z, et al. Effect of surfactants on preparation of high concentration graphene aqueous dispersion [J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(7): 50-56 (in Chinese).
- [7] 赵洪力,蔡文豪,王丽,等.石墨烯在表面活性剂水溶液中的分散稳定性研究[J].燕山大学学报,2018,42(5):377-385.  
Zhao H L, Cai W H, Wang L, et al. Study on dispersion stability of graphene in surfactants aqueous solutions [J]. Journal of Yanshan University, 2018, 42 (5): 377-385 (in Chinese).
- [8] 唐秀之.氧化石墨烯表面功能化修饰[D].北京:北京化工大学,2012.
- [9] 卜路霞,李丽君.CNTs在氯化胆碱-尿素离子液体中的分散性[J].电镀与精饰,2019,41(4):15-18.  
Bu L X, Li L J. Dispersion of carbon nanotubes in choline chloride-urea ionic liquids [J]. Plating and Finishing, 2019, 41(4): 15-18 (in Chinese).