



DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2020-2329

一种氧化石墨烯-酞菁复合材料及其非线性光学性能

郭玉梅^{1, 2, 3}, 谈莉³, 黄文博^{1, 2}, 李久盛³, 曾祥琼³, 王挺峰^{1, 2}

(¹ 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所激光与物质相互作用国家重点实验室, 吉林 长春 130033; ² 中国科学院大学材料与光电研究中心, 北京 100049; ³ 中国科学院上海高等研究院先进润滑材料实验室, 上海 201210)

摘要: 提出一种溶剂法制备氧化石墨烯复合酞菁材料的途径并应用于激光防护, 分别将化学法石墨烯和氧化石墨烯负载到酞菁上并通过扫描电镜 (SEM)、傅里叶红外光谱 (FTIR)、拉曼光谱 (Raman)、X 射线吸收近边结构谱 (XANES)、热重分析 (TGA) 等一系列技术手段对其形貌、结构进行表征, 用紫外-可见分光光度法 (UV-vis) 考察其在有机溶剂中的紫外吸收和分散性, 再通过用开口孔径 Z 扫描技术考察其非线性光学性能。表征技术结果发现, 浓硫酸溶剂法可以成功将石墨烯及氧化石墨烯与酞菁复合, 且浓硫酸浓度越高, 接枝结构越稳定。将材料应用到聚氨酯薄膜中表现出一定的反饱和和吸收响应, 酞菁-少层化学法石墨烯的非线性透过率降低至 45.5%, 与酞菁相比降幅为 39.1%; 酞菁-氧化石墨烯的反饱和和吸收系数提升至 74.6 cm/GW, 增幅 57.1%。在制备过程中给酞菁提供更多接枝位点的基底和溶剂环境, 得到的复合材料便能在更高入射能量下表现出更高的反饱和和吸收系数和更低的光限幅阈值, 对于研究石墨烯和酞菁在非线性和光学复合材料技术领域的应用有一定的指导意义。

关键词: 石墨烯; 酞菁; 非线性光学

中图分类号: O437

文献标志码: A

文章编号: 1000-6613 (2021) 11-6262-08

A graphene oxide-phthalocyanine composite material and its nonlinear optical properties

GUO Yumei^{1, 2, 3}, TAN Li³, HUANG Wenbo^{1, 2}, LI Jiusheng³, ZENG Xiangqiong³, WANG Tingfeng^{1, 2}

(¹ State Key Laboratory of Laser Interaction with Matter, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, Jilin, China; ² Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; ³ Advanced Lubricating Materials Laboratory, Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201210, China)

Abstract: A method for preparing a graphene oxide-phthalocyanine composite material *via* solvent which can be applied to laser protection was proposed. The chemically prepared graphene and graphene oxide were loaded on phthalocyanine, and the morphology and structure were characterized by a series of technical means such as scanning electron microscope (SEM), Fourier infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy and thermogravimetric analysis (TGA). UV-vis was used to investigate its UV absorption and dispersibility in organic solvents, and then the open aperture Z scanning technology was applied to investigate nonlinear optical properties. The results of the characterization technology showed

收稿日期: 2020-11-23; 修改稿日期: 2021-03-12。

基金项目: 中国科学院前沿科学重点研究项目 (QYZDB-SSW-SLH014); 上海光源同步辐射 BL08U1-A 软 X 射线谱学显微线站项目 (2019-SSRF-PT-009512)。

第一作者: 郭玉梅 (1996—), 女, 硕士研究生, 主要研究氧化石墨烯及衍生物的合成及应用。E-mail: guoyumei2019@sari.ac.cn。

通信作者: 王挺峰, 硕士生导师, 主要从事激光应用技术方面的研究。E-mail: wtfeng@sina.com。

引用本文: 郭玉梅, 谈莉, 黄文博, 等. 一种氧化石墨烯-酞菁复合材料及其非线性光学性能[J]. 化工进展, 2021, 40(11): 6262-6269.

Citation: GUO Yumei, TAN Li, HUANG Wenbo, et al. A graphene oxide-phthalocyanine composite material and its nonlinear optical properties[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(11): 6262-6269.

that the method of concentrated sulfuric acid solvent can successfully made graphene and graphene oxide composited with phthalocyanine. Then the higher the concentration of concentrated sulfuric acid, the more stable the grafting structure would be. The application of the composite material indicated a significant reverse saturation absorption response. The non-linear transmittance of phthalocyanine-chemical graphene was reduced to 45.5%, which was 39.1% lower than that of phthalocyanine. The reverse saturated absorption coefficient of phthalocyanine-graphene oxide was increased to 74.6cm/GW with an increase of 57.1%. If the phthalocyanine was provided with more grafting sites *via* substrate and solvent environment during the preparation process, the obtained composite material can exhibit a higher reverse saturation absorption coefficient and a lower optical limiting threshold at a higher incident energy, which had certain guiding significance for researching graphene and phthalocyanine in the technical field of nonlinear optical composite materials.

Keywords: graphene; phthalocyanine; nonlinear optical

光辐射在能量转换、通信、成像、加工、手术和医学等重要应用领域的使用日益增长,但同时也会对人眼和光电传感器造成暂时性或永久性伤害,因此开发有效的激光防护器件十分必要。近十年来,具有光限幅效应的非线性光学材料的研究备受关注,主要有有机染料(金属卟啉和金属酞菁及其衍生物)、混合金属络合物、聚合物材料(有机和/或无机)、无机半导体和其他纳米材料^[1]。

石墨烯具有显著的非线性光学(non-linear optics, NLO)特性,且对近红外频率范围内波长弱依赖^[2],在光电子和光电子应用中非常有前景。Lim等^[3]发现分散的石墨烯可以在远低于损伤阈值下表现出宽非线性光学吸收,具体为对纳秒级的可见光和近红外脉冲有10mJ/cm的新基准,线性透射率达到70%。尽管石墨烯的性能非常可观,然而其分散性和机械加工性较差,这是其应用的首要障碍^[4]。因此理论上石墨烯-酞菁是最佳的配体,然而在实际应用中并不见得。氧化石墨烯(graphene oxide, GO)因 π - π 堆叠作用存在很强的非线性吸收和较强的光限制性质,其含氧官能团及缺陷结构除了增强其可功能修饰性外,也提高了其亲水性,有利于其溶解和分散。研究结果表明,将GO和其他非线性材料共价相连,是提高非线性性质和光限制性质的一种有效方式^[5]。同时有研究报道NLO和光限幅阈值(optical limit, OL)在很大程度上与GO的横向尺寸呈线性相关^[6]。尺寸相似时,高度氧化的GO NLO响应低于氧化程度较低的GO,而其OL则受氧化程度影响轻微,但OL会随着GO片材尺寸的增加而增加。

酞菁化合物是一种具有16个 π 电子的大环配合物,因其骨架结构特征和可通过选择中心离子、

轴向配体及在酞菁环上引入功能性取代基等方法进行分子筛选与组装,在光限幅研究中备受关注,是一类具有潜在应用价值的光限幅材料。但由于酞菁几乎不溶于水和有机溶剂,极大地限制了它的应用。酞菁化合物通过 π - π 相互作用很容易发生分子间聚集,使得酞菁分子的溶解性下降,导致光限幅效应降低。Wang等^[7]制备的金属酞菁共价有机聚合物(MPc-COP)共价附着在GO上得到GO-MPcP纳米混合物,在532nm激光波长处的非线性光学和光限幅性能明显高于其组分和物理混合物,有效非线性吸收系数 β_{eff} 最高能达到287.2cm/GW,因为GO的多孔和层状结构不仅可以提供更大的比表面积来吸收激光,还作为高效电荷载体提供更高的面内载流子迁移率,从而增加光限幅响应。不过Zhang等^[8]对比了不同碳纳米材料和酞菁分子的 π - π 结合能力,发现化学衍生的石墨烯与酞菁结合能力优于GO和碳纳米管,光致电子转移的计算模型与实验结果一致。Zhao等^[9]研究了锌邻苯二甲酸(ZnPc)对纯石墨烯(G)、GO、还原氧化石墨烯(RGO)三种材料的非线性光学和光学极限特性的影响,发现RGO+ZnPc混合型显示的OL性能优于GO+ZnPc、G+ZnPc和单个RGO、ZnPc,这是由于GO还原后 sp^2 组分增多,从而提高了接受和转移电子的能力,进而提高ZnPc向石墨烯的光致电子或能量转移效率。即使因接枝位点减少影响了电子转移效率,但仍比纯石墨烯表现更好。目前多数基于酞菁类化合物作为非线性光限幅材料的研究工作是在各种有机溶液中进行的。但是,在实际的光限幅应用中,尤其是人眼激光防护方面,要求器件结构简单、操作方便、加工性能好,溶液态的材料往往难以胜任。相比而言,具有一定形状、厚度和良好

加工性能的固体材料更能满足制备光限幅器件的需要。

本研究首先通过溶剂法分别把酞菁接枝在化学还原石墨烯和氧化石墨烯上得到复合材料, 通过扫描电镜 (SEM)、傅里叶红外光谱 (FTIR)、拉曼光谱 (Raman)、X 射线吸收近边结构谱 (XANES)、热重分析 (TGA) 表征了其结构, 再用紫外-可见分光光度法 (UV-vis) 考察了其在有机溶剂中的紫外吸收和分散性; 然后将复合材料均匀分散于聚氨酯基体材料中得到了氧化石墨烯-酞菁-聚氨酯透明复合薄膜, 并研究了其光限幅性能。所研制的氧化石墨烯-酞菁复合材料及氧化石墨烯-酞菁-聚氨酯复合材料的制备方法简单且产率高, 对研究石墨烯和酞菁在非线性光学复合材料技术领域的应用具有一定的指导意义。

1 材料和方法

1.1 材料

酞菁[Phthalocyanine, >93.0%(N)], 阿拉丁试剂有限公司。化学法制备的少层石墨烯 (约 3 层, CGN3) 和多层石墨烯 (约 15 层, CGN15), 青岛天源达石墨有限公司。氧化石墨烯由改进的 Hummers 法制备获得^[10]。水性聚氨酯分散体, 万华化学集团股份有限公司。

1.2 氧化石墨烯-酞菁复合物的制备

将 300mg 酞菁溶于 98% 的浓硫酸, 加入 300mg 基底原料 (石墨烯或氧化石墨烯), 超声分散后, 在 60℃ 下搅拌加热, 反应 24h; 之后加入冰水混合物搅拌淬灭; 最后将产物抽滤, 洗涤, 干燥。产物名称及制备参数如表 1 所示, Pc-GO_a 和 Pc-GO_b 分别是酞菁和氧化石墨烯在两种不同浓度浓硫酸下合成的产物, Pc-CGN3 和 Pc-CGN15 分别是酞菁和化学法制备的两种不同层数石墨烯合成的产物。

1.3 氧化石墨烯-酞菁-聚氨酯复合材料薄膜的制备

称量 0.01g 样品石墨烯酞菁复合材料, 加入水性聚氨酯至 20g, 超声 20min 后再均质 5min 得到分

散液。取 1mL 分散液于模板中, 均匀铺平, 在 60℃ 鼓风干燥箱内固化 1h 后成膜。

1.4 结构表征

采用 SU8100 扫描电子显微镜 (SEM) 观察复合材料的形貌; 采用 Perkin Elmer 的 Paragon 1000 型号傅里叶变换红外光谱仪表征材料的官能团; 采用 Thermo Fisher 的 DXRTM 激光共焦显微拉曼光谱仪对材料进行 Raman 分析, 测试波长 532nm, 在 0~3500cm⁻¹ 和精度 ±0.2cm⁻¹ 内扫描; XANES 光谱实验在上海光源同步辐射 BL08U1-A 软 X 射线谱学显微线站上进行, 在双晶单色仪上分别收集了 270~320eV 和 395~420eV 能量的碳 K 边和氮 K 边光谱, 使用全电子产额法 (TEY) 检测模式记录。采用 SDT Q600 V20.9 Build 20 热重分析仪, 在干燥氮气中以 50mL/min 的吹扫气体流速和 10℃/min 的加热速率进行热重分析实验。将 Pc、Pc-GO 超声分散配制 0.005mg/mL DMF 分散液, 用 UV-4800 型紫外-可见分光光度计于石英比色皿中扫描 190~800nm 的吸收光谱。

1.5 性能测试

非线性光学响应及光限幅性能均采用开口孔径 Z 扫描 (Z-scan) 技术考察。通过将样品聚焦沿 Z 方向匀速移动使得输入能量密度连续变化, 进而引起透射率变化, 出现波前畸变 (即非线性光学效应发生)。该技术采用 Q 开关的 Nd:YAG 激光器, 在 532nm 处具有 4ns 脉冲, 频率 10Hz。用 10cm 聚焦透镜聚焦激光束, 并将所有样品置于 4mm×10mm 石英池中并沿 Z 方向移动。两个高精度光电探测器用于监测参考和发射脉冲能量。

2 结果与讨论

2.1 氧化石墨烯-酞菁复合物形貌分析

用扫描电镜观察样品的表面形貌, 如图 1 所示。氧化石墨烯和化学法石墨烯都是展开的片层材料, 光滑的表面上附着有大量微小的颗粒物质, 几乎被大范围面积包裹, 可能是分子量较小的酞菁分散聚集在碳材料上面。由于氧化石墨烯和化学法石墨烯上存在含氧官能团, 石墨烯片内出现缺陷导致片层出现卷曲褶皱, 且氧化程度越高, 卷曲程度越高。较多的含氧官能团虽然可以给酞菁提供更多的反应位点, 然而过度卷曲造成了空间阻碍。因此酞菁和氧化石墨烯的复合度可能会低于酞菁-石墨烯复合物。

表 1 氧化石墨烯-酞菁复合材料的制备参数

产物简称	基底原料	$V_{\text{浓硫酸}}/\text{mL}$	$V_{\text{水}}/\text{mL}$
Pc-GO_a	GO	10	10
Pc-GO_b	GO	20	0
Pc-CGN3	CGN3	20	0
Pc-CGN15	CGN15	20	0

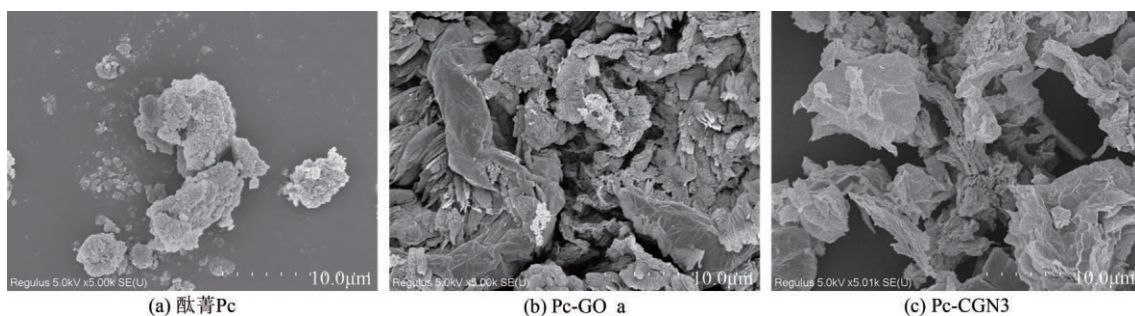


图1 氧化石墨烯-酞菁复合物的扫描电镜图

2.2 FTIR 分析

图2为Pc和Pc-石墨烯复合材料的FTIR谱图。Pc-GO_a和Pc-GO_b的吸收谱上保留了部分GO的吸收峰,位于 1714cm^{-1} 处的吸收峰是GO边缘羧基中碳氧键伸缩振动, 1577cm^{-1} 为碳碳双键($\text{C}=\text{C}$)的伸缩振动, 1213cm^{-1} 、 1052cm^{-1} 分别是环氧基($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)和羟基碳($\text{C}-\text{O}$)上的伸缩振动。而将酞菁接枝后,GO在 3500cm^{-1} 左右的羟基峰强度减弱,也可能是氨基峰与其叠加;而在 1373cm^{-1} 处属于羧基中碳键($\text{C}-\text{O}$)的吸收峰也减弱了,可能是因羧基与酞菁的氨基键合。Pc-CGN3含氧官能团较少,并无键合新键,但在 3600cm^{-1} 处出现氨基峰,表明引入了氨基官能团。另外复合物都在 $1800\sim 400\text{cm}^{-1}$ 出现了酞菁大环的特征峰群,具体表现为 1600cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$),归属于酞菁引入的含氮官能团。红外谱图说明石墨烯材料和酞菁复合成功。对比不同的底物,不同层数的石墨烯不影响接枝反应,而氧化石墨烯的特征峰过强则易掩盖酞菁的特征峰,说明酞菁在氧化石墨烯上的接枝率可能不高;对比不同的制备工艺,Pc-GO_a的红外吸收峰比Pc-GO_b的复合材料弱,说明制备过程中溶解酞菁的硫酸不宜稀释,高浓度硫酸是该溶剂法反应的关键。

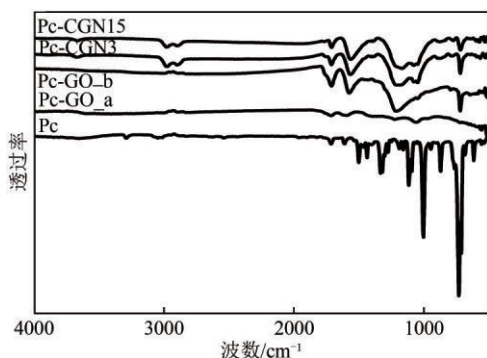


图2 Pc和Pc-石墨烯复合材料的FTIR谱图

2.3 Raman 分析

Raman表征结果如图3所示。与Pc相比,复合材料的Raman响应信号均有弱化且向高波数发生了相似的位移,主要是石墨烯的分子能级振动引起的。出现了石墨烯特征的D峰和G峰,但含氧化石墨烯和石墨烯的复合物的 I_D/I_G 并无明显差异,说明C原子晶体的缺陷相似,氧化石墨烯在和酞菁键合的过程中可能发生了还原反应。不同的制备工艺(硫酸溶液稀释与否)所制得的Pc-GO材料的Raman响应峰位相似;不同的反应底物(GO和石墨烯)所制得的Pc-GO材料的Raman响应峰位相似,但Pc-石墨烯的信号更强。这与复合材料的红外谱图结论一致,酞菁更易复合在氧化程度较低的化学法石墨烯上。

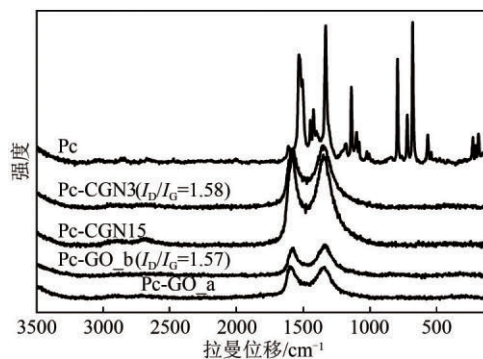


图3 Pc和Pc-石墨烯复合材料的Raman谱图

2.4 XANES 分析

Brandes等^[11]利用XANES得到碳的K边谱图,进而分析样品中石墨的取向、纯度和化学成分的信息,与光学和拉曼方法相比,XANES在分辨率上具有明显的优势。De Francesco等^[12]用密度泛函理论计算研究了CuPc、NiPc和Pc在C和N两个K边的NEXAFS谱,表明与Pc大环中心原子直接结合的N原子引起了光谱特征的明显变化,Pc的C 1s谱线的微小变化反映了周围原子位置的微小扰动。Pc和

Pc-石墨烯复合材料的XANES图谱如图4所示。在270~320eV扫描得到C的K边图谱, 见图4(a)。Pc和Pc-GO_b都出现了一个强烈的吸收峰和随后的宽峰, 与计算结果(292.5eV)吻合。强烈的284.9eV峰是由于苯环上碳原子的LUMO跃迁, 转变为LUMO+2轨道, 具有很强的C 2p_π苯环特性。而Pc-CGN3峰出现了明显的不同, 峰位相近, 但呈现倒峰趋势。除了计算拟合, 也有实验报道一种基于碳微管@纳米管核壳纳米结构的分级电催化剂中C的K边出现了286.1eV和292.8eV处两个强峰^[13], 对应于C=C π*和C—C σ*激发, 意味着碳高度石墨化。而Pc-GO_b和Pc-CGN3在287.5eV的小峰可能来自于C=O/C—O π*激发。

在395~420eV扫描得N的K边图谱, 见图4(b)。Pc在405eV和406eV出现了两个峰强和峰位都相近的两个吸收峰, 与计算结果(406.5eV, 408.0eV)吻合。两个相似强度的主跃迁从两个N 1s位置向虚拟轨道迁移, 虚拟轨道具有外部苯和吡咯环的主要C 2p_π特征。与文献报道一致^[13], 碳微管@纳米管核壳纳米材料上N的K边出现400.4eV、402.6eV和408.4eV的三个宽峰, 来自吡啶上N π*、石墨上π*和碳上N σ*的激发。

虽然吸收峰的位置都与计算结果出现了蓝移,

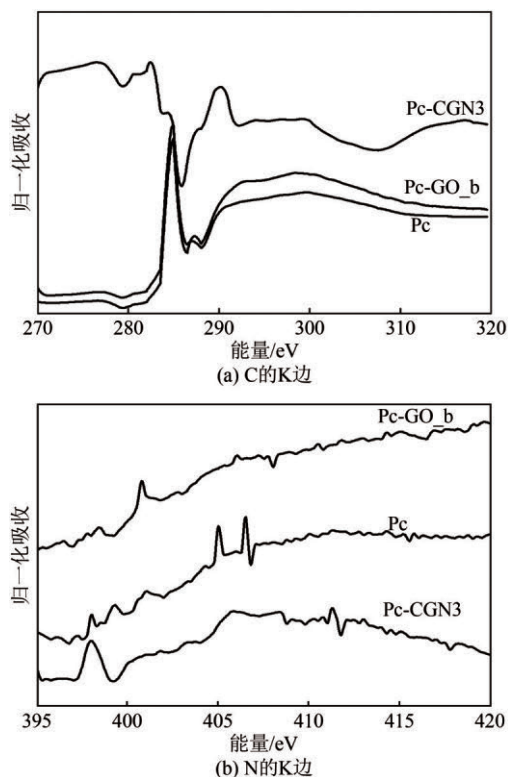


图4 Pc和Pc-石墨烯复合材料的XANES

但初步判断N的K边和C的K边的特征吸收峰都主要来自于C 2p和N 2p原子轨道向价层轨道的跃迁。

2.5 TGA分析

图5为Pc和Pc-石墨烯复合材料的热重曲线。与原料Pc相比, Pc-GO复合材料在温度<300℃时有20%~60%的质量损失, 但随着温度的持续上升, 其质量损失趋于平稳, 下降不明显。这与GO的热分解有关。文献报道的GO热失重分三个阶段^[14], 200℃之前的失重是由GO上吸附水分子的脱附造成的, 200~300℃的失重可能是GO上含氧官能团的热分解导致的, 300℃以后的失重则归因于GO的碳骨架坍塌。当形成复合物Pc-GO后, 500℃以后的失重则除了GO的含氧官能团及其骨架分解外, 酞菁环也发生了热分解, 且相对于GO, 500℃附近失重转折点消失, 这可能是由于Pc负载到GO片层上后使酞菁片层堆叠结构被破坏导致的。相对而言, Pc-石墨烯复合物的热稳定性比Pc-GO复合物表现更好, 少层石墨烯和酞菁的复合物能保持70%以上的高温残留, 这将有利于高温下的激光防护。

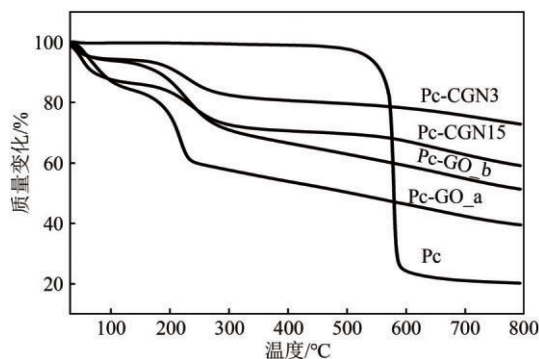


图5 Pc和Pc-石墨烯复合材料的热重曲线

2.6 UV-vis分析

采用紫外-可见光谱研究了Pc-石墨烯复合物在DMF中的紫外吸收, 结果见图6。Pc在DMF中的吸收光谱在202nm、291nm、333nm、585nm、617nm处有5个谱带, 这些谱带大致分为200~350nm区域和550~800nm区域。前者来源于π轨道和LUMO之间的电子跃迁, 被称为Soret能带或B带; 后者归因于电子从HOMO跃迁至LUMO, 称Q带。所有复合材料都出现了250~350nm和550~700nm两个特征峰带, 分别归属于酞菁的特征B带和Q带。Pc-GO_b在250nm处出现氧化石墨烯的特征峰, 同时也出现了B带和Q带。紫外谱图也说明

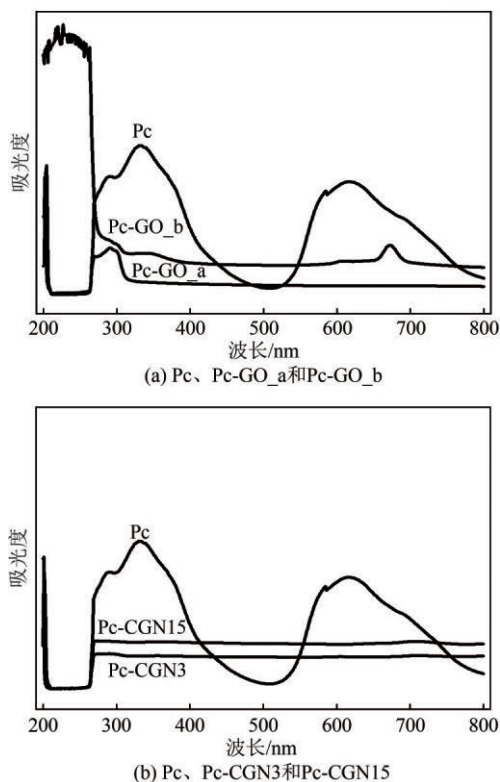


图6 Pc和Pc-石墨烯复合材料的UV-vis曲线

了酞菁和石墨烯的复合成功。Pc-石墨烯复合物在Pc的特征吸收峰强度减弱,而伴有石墨烯 $\pi-\pi$ 共轭吸收峰在300nm和600nm处的微小肩峰说明酞菁和石墨烯成功复合。

2.7 非线性光学性能

图7显示了样品在532nm处不同入射能量下的开孔Z扫描测量结果。随着样品向焦点移动,表现

出明显的反饱和吸收(RSA)响应,Pc、Pc-GO_a、Pc-GO_b以及Pc-CGN3出现了透过率逐渐降低再上升的变化,而空白聚氨酯膜和Pc-CGN15的透过率没有这种规律,说明前者表现出了明显的非线性光学吸收响应,酞菁接枝到氧化石墨烯和少层化学法石墨烯上有激光防护的潜力。而多层石墨烯可能由于层数较多,在浓硫酸中不宜溶胀,影响了酞菁的附着,因此未能表现出非线性光学响应。另外随着脉冲能量的增加,Pc-GO_b和Pc-CGN3的归一化透射率向更低深谷变化,降低至63.5%和45.5%,降幅为15.0%和39.1%,说明在更高能量下有更好的非线性光学响应。化学法石墨烯材料上的酞菁分布更为稳定和密集,与SEM结果一致,边缘含氧官能团越多,越不利于酞菁均匀接枝。

酞菁-石墨烯复合物的三阶非线性测试结果如表2所示,复合物都比Pc有更高的反饱和吸收系数 β_{eff} ,Pc-GO_b和Pc-CGN3分别提高至74.6cm/GW和60.8cm/GW,增幅为57.1%和28.0%,与透过率规律分析吻合,Pc-GO_b和Pc-CGN3的非线性吸收比Pc更好。另外表中还给出了样品的光限幅阈值,相应的曲线如图8所示。光限幅阈值是指透过率降至初始值50%的入射能量密度,光限幅阈值越低,说明样品限幅性能越好。结果与反饱和吸收性质一致,Pc-GO_b和Pc-CGN3都能降低光限幅阈值,但是降幅不大,光限幅阈值的研究还需进一步深入。综合非线性光学性能分析,与石墨烯的复合能够提升酞菁的非线性光学性能,且氧化程度低的化学法石墨烯-酞菁比氧化程度高的氧化石墨

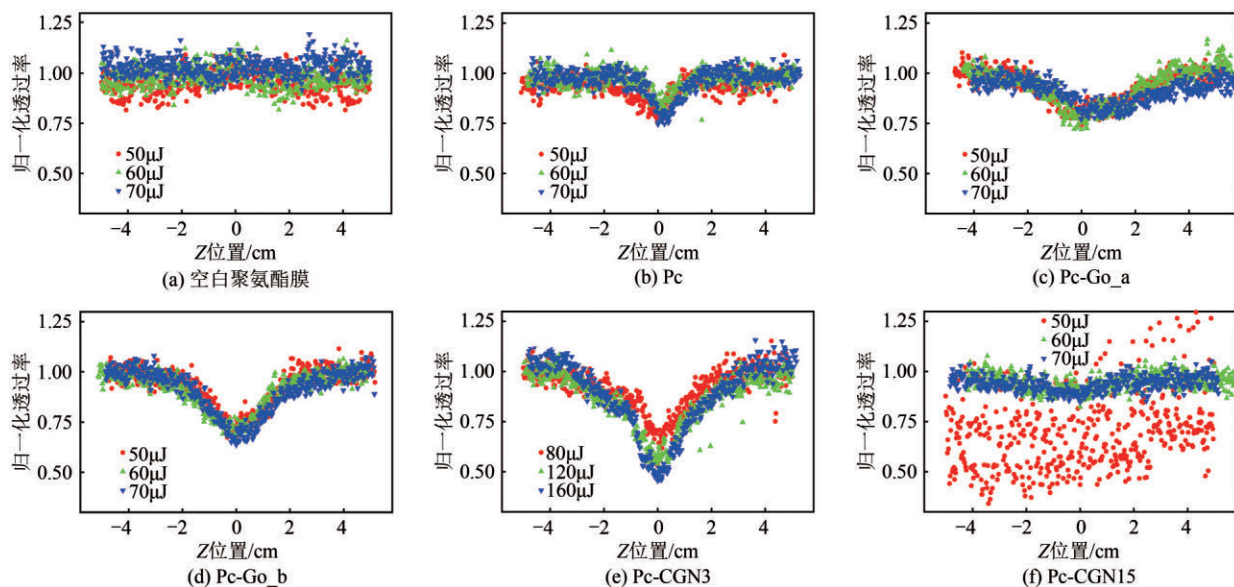


图7 空白聚氨酯、Pc、Pc-GO_a、Pc-GO_b、Pc-CGN3和Pc-CGN15的Z扫描曲线

表2 酞菁-石墨烯复合物的三阶非线性测试结果

样品	入射能量/ μJ	非线性透过率/%	反饱和和吸收系数 $\beta_{\text{eff}}/\text{cm}\cdot\text{GW}^{-1}$	光限幅阈值/ $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$
空白聚氨酯膜	—	—	—	—
Pc	70	74.7	47.5	0.25
Pc-GO_a	70	77.1	38.1	0.25
Pc-GO_b	70	63.5	74.6	0.20
Pc-CGN3	160	45.5	60.8	0.22
Pc-CGN15	—	—	—	—

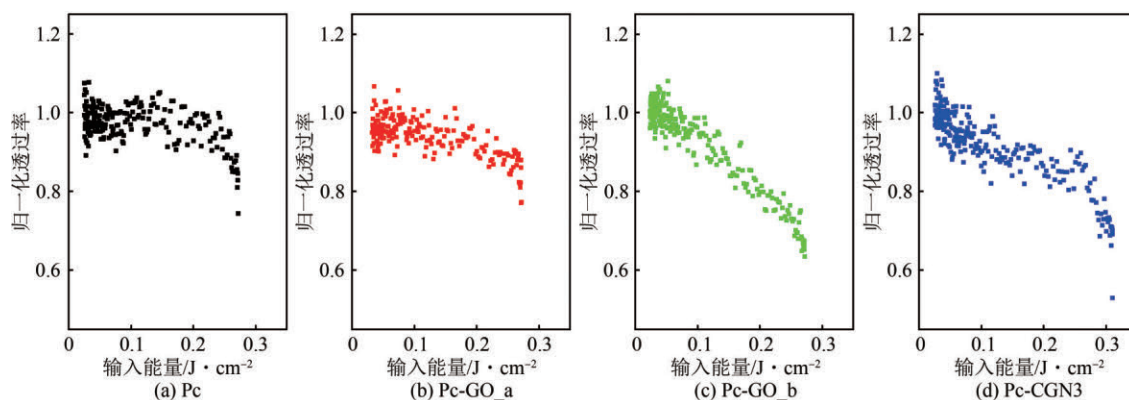


图8 Pc、Pc-GO_a、Pc-GO_b和Pc-CGN3的光限幅曲线

烯-酞菁性能更优。

3 结论

(1) 采用浓硫酸溶剂法制备了氧化石墨烯-酞菁复合材料,并用FTIR、Raman、XANES、TGA、UV-vis等方法对复合材料的结构进行了表征,确认了石墨烯/氧化石墨烯与酞菁成功复合,同时还发现硫酸的浓度会对酞菁在碳材料上的附着产生影响,浓度越高,复合程度越高。

(2) 将复合材料封装于聚氨酯薄膜中考察光限幅性能可以发现,酞菁、酞菁-氧化石墨烯、酞菁-化学法石墨烯都表现出了一定的反饱和和吸收响应。其中酞菁-少层化学法石墨烯的非线性透过率降低至45.5%,与酞菁相比降幅为39.1%;酞菁-氧化石墨烯的反饱和和吸收系数提升至74.6cm/GW,增幅57.1%。石墨烯的层数和氧化程度影响其与酞菁的复合,进而影响其性能。层数越少,氧化程度越低,所制备的复合材料的非线性光学性能越好。

(3) 复合材料的性能与结构和制备工艺有关。比表面积更大的石墨烯材料提供了反应位点,而氧化石墨烯因较多的含氧官能团引起边缘卷曲阻碍酞菁的附着,降低了接枝率,因此非线性光学响应略低于化学法石墨烯。

参考文献

- [1] DINI D, CALVETE M J F, HANACK M. Nonlinear optical materials for the smart filtering of optical radiation[J]. Chemical Reviews, 2016, 116(22): 13043-13233.
- [2] HENDRY E, HALE P J, MOGER J, et al. Coherent nonlinear optical response of graphene[J]. Physical Review Letters, 2010, 105(9): 212-217.
- [3] LIM G-K, CHEN Z-L, CLARK J, et al. Giant broadband nonlinear optical absorption response in dispersed graphene single sheets[J]. Nature Photonics, 2011, 5(9): 554-560.
- [4] WANG X, DING J, DONG N, et al. Covalent functionalization of graphene oxide with hyperbranched lanthanum phthalocyanines for improving optical limiting[J]. Materials Letters, 2020, 258: 126781.
- [5] CUI Z, WANG X, DING J, et al. Hyperbranched lutecium phthalocyanines grafted ethylenediamine@graphene oxide with enhanced nonlinear optical properties[J]. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 2020, 24(8): 1038-1046.
- [6] PAPADAKIS I, BAKANDRITSOS A, SWAIN A K, et al. Effects of size and oxidation on the nonlinear optical response and optical limiting of graphene oxide sheets[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2020, 124(20): 11265-11273.
- [7] WANG A, LI C, ZHANG J, et al. Graphene-oxide-supported covalent organic polymers based on zinc phthalocyanine for efficient optical limiting and hydrogen evolution[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 556: 159-171.
- [8] ZHANG X F, SHAO X. π - π Binding ability of different carbon nano-materials with aromatic phthalocyanine molecules: comparison between graphene, graphene oxide and carbon nanotubes[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2014, 278: 69-74.
- [9] ZHAO X, YAN X Q, MA Q, et al. Nonlinear optical and optical limiting properties of graphene hybrids covalently functionalized by

- phthalocyanine[J]. Chemical Physics Letters, 2013, 577: 62–67.
- [10] ZHAO L, YANG H, LIU C, et al. The correlation between molecular structure and tribological properties of graphene oxide with different oxidation degree[J]. Tribology Letters, 2019, 67(3): 1–19.
- [11] BRANDES J A, CODY G D, RUMBLE D, et al. Carbon K-edge XANES spectromicroscopy of natural graphite[J]. Carbon, 2008, 46(11): 1424–1434.
- [12] DE FRANCESCO R, STENER M, FRONZONI G. Theoretical study of near-edge X-ray absorption fine structure spectra of metal phthalocyanines at C and N K-edges[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2012, 116(11): 2885–2894.
- [13] XIE W, LI J, SONG Y, et al. Hierarchical carbon microtube@nanotube core-shell structure for high-performance oxygen electrocatalysis and Zn-air battery[J]. Nano-Micro Letters, 2020, 12(1): 1–14.
- [14] 刘叶峰, 左鹏, 陈南, 等. 氧化石墨烯表面同步合成与固载酞菁及其光催化性能[J]. 化工进展, 2020, 39(1): 190–198.
- LIU Yefeng, ZUO Peng, CHEN Nan, et al. Synchronistic synthesis and immobilization of phthalocyanine on graphene oxide and its photocatalytic performance[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(1): 190–198.