石墨烯海绵的光声效应

易宁波, 肖培双, 吴英鹏, 张帆, 黄毅*, 陈永胜*

南开大学化学学院, 功能高分子材料教育部重点实验室, 纳米科学与技术中心, 天津 300071

* 联系人, E-mail: yihuang@nankai.edu.cn; yschen99@nankai.edu.cn

2014-06-22 收稿, 2014-08-11 接受

国家重点基础研究发展计划(2012CB933401, 2014CB643502)、国家自然科学基金(21374050, 51273093, 51373078)、长江学者和创新团队发展计划(IRT1257)和天津市科技计划(13RCGFGX01121)资助

摘要 探索了三维石墨烯海绵的光声效应. 由于其具有均匀的孔结构以及良好的吸光特性, 石墨烯海绵能产生均匀的光声信号. 通过研究石墨烯海绵在不同气体中的光声效应, 获得了所产生的光声信号与气体性质的关系. 研究发现, 石墨烯海绵在不同频率(20~20000 Hz)范围内, 产生的光声信号均具有良好的谐振性. 为了进一步解释石墨烯海绵的光声机理, 建立了相应的理论模型. 这些结果为利用石墨烯材料在光声器件等方面的研究提供了有益的借鉴.

关键词

石墨烯海绵
光声效应
理论模型

1880 年, Bell 首次发现了物体的光声效应^[1~3]. 光声效应是指光照射到物质之后产生声音的过程. 经过多年的发展, 人们对气体、液体的光声效应已经有了比较全面和理论化的了解^[4~8], 从而使光声效应得到了广泛的应用. 但基于固体的光声效应, 不同的科学家提出了不同的假设, 存在一定的争论^[6]. Bell^[1]认为光声效应是由于物体被调制频率的光循环加热和冷却, 固体孔中的空气被驱动而产生的. Rayleigh^[9]认为光声效应的产生源于固体的机械运动. Preece^[10]则认为这种效应是源于腔体中气体的膨胀和收缩. Mercadier^[11]则认为光声效应是由于间歇发光产生轮流加热和冷却引起固体表面的气体层震动撞击产生的. 经过一段时间的发展, 科研工作者提出了很多模型来解释光声效应^[6~8], 其中 Rosencwaig 和 Gersho^[6]提出的模型已经被业界所认可(图 1).

根据 Rosencwaig 和 Gersho^[6]的理论(图 1), 样品接受到调制入射光的照射时, 将光能转化成热能, 热量周期性地传递给表层的气体(厚度为 $2\pi/a_g$), 表层的气体由于循环加热冷却而运动可以被看作振动的活塞, 产生声音信号. 研究表明, 吸光性强的黑色物质具有较强的光声效应, 因此最初炭黑被广泛应用

于光声材料的研究. 近些年来, 新型纳米材料碳纳米管和石墨烯的兴起, 使人们对这一古老现象产生了新的兴趣. 例如, Kang 等人^[12]利用单壁碳纳米管的光声效应成功诱导了其在溶剂中的破裂. Kozlov 等人^[13]用 100~20000 Hz 的近红外激光照射多壁碳纳米管使其产生光声效应, 并与多壁碳纳米管的热声效应进行了对比. 此外, 石墨烯作为一种新型二维碳材料, 具有多种优异的物理性质^[14~17], 因此有着非常广泛的应用^[18~20], 光声效应和其应用则是其中之一. 例如, Boschetto 等人^[21]利用光声效应研究了双层石墨烯和多层石墨烯的片内振动. Patel 等人^[22]利用纳米石墨烯得到了近红外的光声成像. Khodakovskaya 等人^[23]利用光声效应分析了碳纳米管、石墨烯与植物生长之间的关系. Yang 等人^[24,25]利用石墨烯的光声效应原位观测了肿瘤, 提出了有效的光热疗法, 并将磁性粒子功能化石墨烯应用于多模态成像光热疗法. Robinson 等人^[26]还利用石墨烯在近红外的光声效应将其用于光热疗法.

石墨烯海绵是一种基于石墨烯的三维材料, 具有类似二维石墨烯片的多种优异性质^[27,28]. 然而, 石墨烯海绵的光声效应研究少有报道. 因此, 本实验

引用格式: 易宁波, 肖培双, 吴英鹏, 等. 石墨烯海绵的光声效应. 科学通报, 2014, 59: 3329–3336

Yi N B, Xiao P S, Wu Y P, et al. Photoacoustic effect of three dimensional graphene sponge (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2014, 59: 3329–3336, doi: 10.1360/N972014-00644

图1 Rosenzweig 和 Gersho 的结构模型^[6]

l 为样品厚度, l_b 为背衬材料的厚度, l_g 为气体在样品腔中长度, $2\pi/a_g$ 为界面层气体厚度(与气体的热扩散率(a_g)相关)

组结合石墨烯海绵的结构特点研究了石墨烯海绵的光声效应。研究发现, 由于石墨烯海绵拥有超高孔隙率以及良好的吸光特性, 其在激光的照射下能够产生良好的光声效应, 并产生均匀的光声信号。此外本文对石墨烯海绵在不同气氛和不同频率下的光声效应进行了研究, 并建立了与实验结果相吻合的光声原理模型。这些结果表明, 石墨烯材料有可能在制备远程控制发声装置、气体检测等方面获得广泛的应用。

1 材料与方法

(i) 原料及仪器。高纯 Ar, N₂, He(天津市四知气体), 棒状石墨(上海碳素厂), 激光器(2 W, $\lambda=450$ nm, 东莞市纤绿电子科技有限公司), 示波器(DS1102E, 北京普源精电科技有限公司), 拾音头(AH-AUDIO 高保真子弹型针孔拾音器, 深圳太平洋安防市场厂), 信号源(功率发生器, 扬中市电子仪器厂)。

(ii) 材料制备。根据文献[29]报道的改进 Hummers 法, 采用天然鳞片石墨粉末制备原材料氧化石墨烯(GO)。通过原位水热反应(180℃, 3~12 h)制备出石墨烯海绵中间体, 经冷冻干燥得到石墨烯海绵初级产品。将得到的石墨烯海绵初级产品置于管式炉中, 在 400℃的高纯 Ar 中热处理得到三维交联的石墨烯海绵材料。针对测试样品的不同形状以及尺寸要求, 石墨烯海绵用激光切割成不同的形状和尺寸。石墨烯海绵的光声效应测试装置, 如图2所示。

2 结果与讨论

为了研究石墨烯海绵的光声效应, 首先以棒状石墨作为对照材料, 在相同条件下对二者的光声信

图2 石墨烯海绵的光声效应探测装置图

a~h 分别为激光器、石墨烯海绵样品、拾音器、声腔(样品室)、示波器、信号发生器、激光调制模块和隔音屏蔽箱

号进行了检测, 结果如图3所示。结果显示, 石墨烯海绵产生的声音信号较均匀, 呈周期性波形; 而棒状石墨产生的声音信号则杂乱无规律。这是由于石墨烯海绵具有均匀的内部孔结构(图4), 空气分子在内部能够很好地与石墨烯的热能有效地进行交换和传递, 产生均匀的热波, 从而产生稳定的声音信号。

根据 Rosenzweig 理论, 气体对光声效应有重要影响, 因此光声效应也是用于检测气体的一种手段^[6]。因此我们探索了石墨烯海绵在激光照射频率为 28.2 Hz 时, 不同气氛中和不同照射时间的光声效应。图5是石墨烯海绵在激光关闭瞬间的典型声音信号弛豫图。样品在不同的照射时间以及在不同气氛中的光声效应结果如表1、2和图6所示。为了研究石墨烯海绵的光声效应与气体热学性质的关系, 采用式(1)对声音弛豫的峰值信号进行拟合^[30]:

$$U = A \exp(t/k), \quad (1)$$

其中, U 为声音信号的每个峰值信号(V), A 为拟合声音常数, t 为弛豫时间(s), k 为与气体性质有关的拟合时间常数。利用式(1)对图5中的结果进行拟合, 结

图3 石墨烯海绵(a)和棒状石墨(b)的光声信号
 U 为声音信号的每个峰值信号, t 为弛豫时间

图4 石墨烯海绵的扫描电子显微镜图
 标尺: 10 μm

图5 石墨烯海绵在空气中激光关闭瞬间的声音信号弛豫图

果显示, 声音的强度常数(A)和时间常数(k)正比于单位质量的气体热能传递参数($\rho C/\lambda$, 其中 ρ 为密度, C 为比热容, λ 为热导率). 声音在 Ar 气中弛豫时间长于空气和 He 气中, 这与实验结果相吻合. 热能在石墨烯海绵和界面层气体分子之间传递, 其关系如图 7 所示.

我们进一步探索了石墨烯海绵在 20~20000 Hz

的照射频率下产生的光声信号与频率之间的关系. 石墨烯海绵在不同频率下的光声信号如图 8 所示, 光声强度与频率的关系如图 9 所示. 结果表明, 石墨烯海绵在不同照射频率下产生的信号强度几乎相同, 这是由于石墨烯海绵的孔隙率较大, 能够与气体分子进行有效的热传递和转移, 因此在不同频率下能

表1 根据式(1)拟合图5得到的参数 A, k

照射时间(s)	空气		He		Ar	
	A	k	A	k	A	k
5	186.6661	-0.0011	128.2136	-0.0012	127.6373	-0.0017
10	207.2199	-0.0009	130.5672	-0.0017	134.8245	-0.0012
15	217.8706	-0.0013	125.3422	-0.0014	111.0391	-0.0021
30	183.4057	-0.0008	115.2252	-0.0011	142.0376	-0.0014
60	209.3333	-0.0008	123.9330	-0.0012	116.1070	-0.0018
120	205.6048	-0.0008	140.7019	-0.0017	144.6709	-0.0025
平均	201.6834	-0.0010	127.3305	-0.0014	129.3861	-0.0018

表 2 不同气氛中的光声效应计算结果

气体	$C(J/g\ K)$	$\lambda(W/(m\ K))$	$\rho(g/L)$	$\rho C/\lambda(s/cm^2)$	k	A
空气	1.00	0.03	1.21	39.03	-0.0010	201.68
He	5.19	0.15	0.18	6.12	-0.0014	127.33
Ar	0.52	0.02	1.78	52.29	-0.0018	129.39

图 6 石墨烯海绵在不同气氛中及不同照射时间的光声最大峰值信号弛豫
(a)~(f) 照射时间分别为 5, 10, 15, 30, 60, 120 s

图 7 石墨烯海绵、界面层气体分子之间的温度关系以及能量传递示意图

温度关系: 样品>界面层气体>外界气体

够产生几乎相同的声强度。由于光能被石墨烯吸收以后转换为热能, 因此根据热声效应的原理^[31], 我们以石墨烯海绵内部的每一个孔结构为声波产生单元, 以一维热传递为基础建立了理论模型, 对石墨烯海绵光声效应的产生机理进行了解释. 具体模型如图 10 所示.

假设石墨烯海绵吸收的光能如式(2):

$$I_{abs} = I_0 [1 - \exp(-\beta d)] [\cos(\omega t) + 1], \quad (2)$$

其中 I_0 表示最强光强, W/cm^2 ; d 表示结构单元壁的厚度, cm ; β 表示光吸收系数, cm^{-1} ; ω 表示斩波角频率, rad/s .

石墨烯海绵将吸收的光能(Q_i)转化为 3 部分能量:

图8 石墨烯海绵在不同激光照射频率下产生的光声信号

(a)~(h) 激光照射频率分别为 50, 800, 2000, 3000, 6000, 8000, 10000, 20000 Hz; 上半部分为输入激光信号, 下半部分为声音信号

自身热能(Q_s)、声音能量(Q_a)以及辐射能(Q_{loss}). 其关系如下:

$$Q_i = Q_{loss} + Q_a + Q_s. \quad (3)$$

假设结构单元壁在被光照时所产生的温度变化有如下关系:

$$T_s = T_{max} \cos(\omega t + \varphi). \quad (4)$$

图9 石墨烯海绵在不同照射频率下光声强度与照射频率的关系

图10 石墨烯海绵光声效应的理论模型图

其中, φ 为相位角.

根据一维热传递方程:

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0, \quad (5)$$

其中, α 为气体热扩散率(m^2/s), x 为传播距离. 由于热能的传递, 孔结构单元壁表面气体温度发生变化, 由式(5)可得

$$T_g(x, t) = T_{\max} e^{-kx} \cos(\omega t - kx + \varphi), \quad (6)$$

其中

$$k = \sqrt{\omega/\alpha}. \quad (7)$$

$$Q_a = -\kappa \frac{dT_g(x, t)}{dx} \Big|_{x=0} = \kappa T_{\max} k [\cos(\omega t + \varphi) - \sin(\omega t + \varphi)], \quad (8)$$

$$Q_{\text{loss}} = 2Aq(T_s + T_a) = 2Aq[T_{\max} \cos(\omega t + \varphi) + T_a], \quad (9)$$

$$Q_s + Q_{\text{loss}} + Q_a = AT_{\max} [(2\kappa k + 2q)\cos(\omega t + \varphi) + (2\kappa k - \omega C_s)\sin(\omega t + \varphi)] + 2AqT_a, \quad (10)$$

$$\text{其中, } Q_i = I_0(1 - e^{-\beta d})[\cos(\omega t) + 1]. \quad (11)$$

因此,

$$\varphi = -\tan^{-1} \frac{2\kappa k - \omega C_s}{2\kappa k + 2q}, \quad (12)$$

$$T_{\max} = \frac{I_0(1 - e^{-\beta d})}{A\sqrt{(2\kappa k + 2q)^2 + (2\kappa k - \omega C_s)^2}}, \quad (13)$$

$$T_a = \frac{I_0(1 - e^{-\beta d})}{2Aq}, \quad (14)$$

$$T_g(x, t) = \frac{I_0(1 - e^{-\beta d})}{A\sqrt{(2\kappa k + 2q)^2 + (2\kappa k - \omega C_s)^2}} e^{-kx} \cos(\omega t - kx + \varphi), \quad (15)$$

其中, κ 为气体热导率($\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$), C_s 为石墨烯海绵的比热容, A 为样品与空气界面的面积, q 为热通量($\text{J}/(\text{m} \cdot \text{K})$).

由于此过程发生在石墨烯海绵孔结构中, 根据封闭体系中的理想气体方程 $PV = nRT$,

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{nRT_g(x, t)}{V} = \frac{nRI_0(1 - e^{-\beta d})}{AV\sqrt{(2\kappa k + 2q)^2 + (2\kappa k - \omega C_s)^2}} e^{-kx} \cos(\omega t - kx + \varphi), \quad (16)$$

其中, R 是普适气体常数, V 为结构单元中气体体积, n 为常数.

声音信号是由气压在单位时间能发生的改变所产生, 与 (dP/dt) 成正比, 因此可以得到光声信号(S)有以下表达式:

$$S = m \frac{dP}{dt} = \frac{-mn\omega RI_0(1 - e^{-\beta d})}{AV\sqrt{(2\kappa\sqrt{\omega/\alpha} + 2q)^2 + (2\kappa\sqrt{\omega/\alpha} - \omega C_s)^2}} e^{-x\sqrt{\omega/\alpha}} \sin(\omega t - x\sqrt{\omega/\alpha} + \varphi), \quad (17)$$

其中, m 为常数.

根据光声方程, 可以得到声音信号遵循如下关系

$$S = Ke^{-vt\sqrt{\omega/\alpha}} \sin(\omega t - vt\sqrt{\omega/\alpha} + \varphi), \quad (18)$$

其中, K 是与气体性质、斩波频率有关的常数.

不考虑正弦波部分而只考虑最大振幅的随时间的变化可以将式(18)改写成如下形式:

$$S = Ke^{-vt\sqrt{\omega/\alpha}} = Ke^{jt}, \quad (19)$$

其中, j 是与声波传播速度、气体热性质相关和斩波频率有关的常数.

由此可知, 石墨烯海绵的光声效应产生是由于孔结构中的石墨烯吸收光以后, 将光能转换为热能, 再将热能传递给孔壁表面的气体分子, 气体分子发生热胀冷缩的过程而产生压力的变化, 从而形成声波. 上述模型拟合得到光声弛豫信号(式(19))与实验测得信号拟合方式(式(1))相吻合, 说明石墨烯

海绵的光声效应是光能转换为热能, 热能弛豫的过程.

3 结论

本文研究了三维石墨烯海绵光声效应, 结果表明石墨烯海绵在不同气氛中的光声弛豫过程中, 所产生的光声信号与其所处气氛环境性质(气体密度,

热导率, 比热容)有密切联系; 进一步研究了石墨烯海绵在人耳所能识别的频率范围内(20~20000 Hz)产生的光声信号特点, 其光声信号具有良好的谐振性. 同时建立了相关理论模型对石墨烯海绵的光声效应机理进行了合理的解释, 能够与实验结果较好地吻合. 石墨烯海绵光声效应可以应用于气体检测方向的研究, 同时为制作光声器件提供了基础.

参考文献

- 1 Bell G. On the production and reproduction of sound by light. *Am J Sci*, 1880, 20: 305–324
- 2 Tyndall J. Action of an intermittent beam of radiant heat upon gaseous matter. *Proc R Soc London*, 1881, 31: 307–317
- 3 Colles M J, Geddes N R, Mehdizadeh E. The optoacoustic effect. *Contemp Phys*, 1979, 20: 11–36
- 4 Braunwald E, Thomas C C. Non-dispersive infrared gas analysis in science, medicine. *Postgrad Med J*, 1968, 44: 931–933
- 5 Parker J G. Optical absorption in glass: Investigation using an acoustic technique. *Appl Opt*, 1973, 12: 2974–2977
- 6 Rosencwaig A, Gersho A. Theory of the photoacoustic effect with solids. *J Appl Phys*, 1976, 47: 64–69
- 7 McDonald F A. Theory of photoacoustic signal generation for optimized photoacoustic cell. *J Appl Phys*, 1981, 52: 1462–1463
- 8 McDonald F A, Wetsel J G C. Generalized theory of the photoacoustic effect. *J Appl Phys*, 1978, 49: 2313–2322
- 9 Rayleigh L. The photophone. *Nature*, 1881, 23: 274–275
- 10 Preece W H. On the conversion of radiant energy into sonorous vibrations. *Proc R Soc London*, 1881, 31: 506–520
- 11 Mercadier M E. *Serv. Acad Sci*, 1881, 92: 409–412
- 12 Kang B, Dai Y D, Chang S Q, et al. Explosion of single-walled carbon nanotubes in suspension induced by a large photoacoustic effect. *Carbon*, 2008, 46: 974–981
- 13 Kozlov M E, Haines C S, Oh J, et al. Sound of carbon nanotube assemblies. *J Appl Phys*, 2009, 106: 124311
- 14 Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene. *Nat Mater*, 2007, 6: 183–191
- 15 Geim A K. Graphene: Status and prospects. *Science*, 2009, 324: 1530–1534
- 16 黄毅, 陈永胜. 石墨烯的功能化及其相关应用. *中国科学 B 辑: 化学*, 2009, 39: 887–896
- 17 Zhang L, Li X, Huang Y, et al. Controlled synthesis of few-layered graphene sheets on a large scale using chemical exfoliation. *Carbon*, 2010, 48: 2367–2371
- 18 Huang L, Yi N, Wu Y, et al. Multichannel and repeatable self-healing of mechanical enhanced graphene-thermoplastic polyurethane composites. *Adv Mater*, 2013, 25: 2224–2228
- 19 Zhang F, Zhang F, Yang X, et al. A high-performance supercapacitor-battery hybrid energy storage device based on graphene-enhanced electrode materials with ultrahigh energy density. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 1623–1632
- 20 Zhang Q, Wan X, Xing F, et al. Solution-processable graphene mesh transparent electrode for organic solar cells. *Nano Res*, 2013, 6: 478–484
- 21 Boschetto D, Malard L, Lui C H, et al. Real-time observation of interlayer vibrations in bilayer and few layer graphene. *Nano Lett*, 2013, 13: 4620–4623
- 22 Patel M A, Yang H, Chiu P L, et al. Direct production of graphene nanosheets for near infrared photoacoustic imaging. *ACS Nano*, 2013, 7: 8147–8157
- 23 Khodakovskaya M V, Silva K, Nedosekin D A, et al. Complex genetic, photothermal, and photoacoustic analysis of nanoparticle-plant interactions. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2011, 1: 1028–1033
- 24 Yang K, Zhang S A, Zhang G X, et al. Graphene in mice: Ultrahigh *in vivo* tumor uptake and efficient photothermal therapy. *Nano Lett*, 2010, 10: 3318–3323
- 25 Yang K, Zhang S, Zhang G, et al. Multimodal imaging guided photothermal therapy using functionalized graphene nanosheets anchored with magnetic nanoparticles. *Adv Mater*, 2012, 24: 1868–1872
- 26 Robinson J T, Takakman S M, Liang Y, et al. Ultrasmall reduced graphene oxide with high near-infrared absorbance for photothermal therapy. *J Am Chem Soc*, 2011, 113: 6825–6831
- 27 Sun H Y, Xu Z, Gao C. Multifunctional, ultra-flyweight, synergistically assembled carbon aerogels. *Adv Mater*, 2013, 25: 2554–2560

- 28 Qiu L, Liu J Z, Chang S L, et al. Biomimetic superelastic graphene-based cellular monoliths. *Nat Commun*, 2012, 3: 1241
- 29 Becerril H A, Mao J, Liu Z, et al. Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors. *ACS Nano*, 2008, 2: 463–470
- 30 尚志远, 张军平. 凝聚态物质的光声效应. *陕西师范大学学报(自然科学版)*, 2001, 29: 40–43
- 31 Xiao L, Chen Z, Feng C, et al. Flexible, stretchable, transparent carbon thin film loudspeakers. *Nano Lett*, 2008, 8: 4539–4545
-

Photoacoustic effect of three dimensional graphene sponge

YI NingBo, XIAO PeiShuang, WU YingPeng, ZHANG Fan, HUANG Yi & CHEN YongSheng

Centre of Nanoscale Science and Technology, Key Laboratory of Functional Polymer Materials, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China

In this paper, photoacoustic effect of three dimensional graphene sponge has been studied. The graphene sponge can produce homogeneous signals due to its homogeneous pore structure and excellent light absorption property. The relationship of photoacoustic signal and gas properties was obtained by studying the photoacoustic effect of graphene sponge in different gases. Besides, the results show that in different frequencies (20–20000 Hz), the graphene sponge can generate photoacoustic signals with good harmonicity. To further explain the photoacoustic mechanism of graphene sponge, a corresponding theoretical model was also established. These results provide the basis of photoacoustic devices based on graphene materials.

graphene sponge, photoacoustic effect, theoretical model

doi: 10.1360/N972014-00644