科学通报 2012 年 第 57 卷 第 22 期: 2062 ~ 2065
论 文 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

石墨烯模板法制备超薄二氧化硅纳米片

阚兰艳, 郑冰娜, 高超*

高分子合成与功能构造教育部重点实验室, 浙江大学高分子科学与工程学系, 杭州 310027
* 联系人, E-mail: chaogao@zju.edu.cn

2011-11-02 收稿, 2012-03-30 接受
国家自然科学基金(51173162, 20974093)和浙江省自然科学基金(R4110175)资助

摘要 石墨烯是一种具有二维纳米结构的材料, 也是制备二维材料理想的模板. 本文报道了一种以氧化石墨烯为模板制备二氧化硅纳米片的方法, 利用原位自由基聚合将含硅聚合物聚(3-(异丁烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷)接枝到氧化石墨烯片上, 经过氨水交联、冻干和 700℃下热处理, 获得二氧化硅纳米片.

关键词
氧化石墨烯
聚(3-(异丁烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷)
二氧化硅纳米片
表面聚合
模板法

自从 2004 年石墨烯被发现以来[1,2], 二维纳米结构便引起科学界的持续关注, 一些制备其他二维材料(如 BN, MoS_2 和 Bi_2Te_3)的方法已见报道[3~5]. 作为一种完美的二维模型, 以石墨烯(或氧化石墨烯)为模板合成其他二维纳米材料具有得天独厚的优势[6]. 由于二氧化硅纳米材料在电学和光学性能方面独特的尺寸依赖性, 使其在基础研究和工业应用方面具有广阔潜力[7~9]. 然而相比于一维(纳米线[9]、纳米管[10,11]和纳米棒[12]等)和三维(纳米粒子[13,14]和纳米立方体[15]等)纳米结构, 二氧化硅二维纳米材料鲜有报道[16~18], 且制备工艺较复杂. 因此, 如何简便有效地制备二氧化硅纳米片仍然是一个挑战.

1 制备方法

本文报道了一种利用氧化石墨烯(GO)基二维分子刷[19]为模板合成二氧化硅纳米片的方法, 实验过程如下: 氧化石墨烯(GO)通过 Hummers 法利用天然石墨制备. 将所得的 50 mg 氧化石墨烯溶解在 40 mL *N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF)中超声 1 h. 再加入 50 mmol 3-(异丁烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(MPS)单体, 最后在氮气保护和连续搅拌下加入 0.25 mmol 偶氮二异丁腈(AIBN)引发剂. 该反应于 65℃油浴锅中反应一定时间(通常为 24~32 h)后, 将产物于 15000 r/min 转速下离心直至上层液体变清. 所得到的下层固体重新溶解在 DMF 中于 14900 r/min 转速下离心 0.5 h, 重复该步骤至少 4 次, 以洗去多余单体及未接枝的聚合物, 得到聚合物接枝的氧化石墨烯(样品 1). 部分上述产物用丙酮洗涤干燥以待测试, 剩余产物加入 25%氨水中交联反应 24 h[20], 得到样品 2. 最后, 样品 2 在水中洗涤、冻干, 并且在 700℃空气中热处理 10 h, 得到最终产物样品 4. 未交联的样品 1 也在 700℃空气中热处理 10 h(样品 3)以便对比观察. 图 1 为模板法合成二氧化硅纳米片的制备路线图.

2 结果与讨论

2.1 制备过程及产物分析

原子力显微镜是公认的观察石墨烯及其衍生物最有效的手段之一[5,21~24]. 图 2(a)为样品 1 的原子力图片, 许多聚合物接枝形成的凸起和团簇均匀地分布在 GO 表面, 片层高度达到 5 nm, 高于纯 GO 片(约 0.8 nm[25])的高度, 从而证明了接枝的成功. 从图 2(b)

英文版见: Kan L Y, Zheng B N, Gao C. Graphene-templated approach to ultrathin silica nanosheets. Chin Sci Bull, 2012, 57: 3026–3029, doi: 10.1007/s11434-012-5252-6

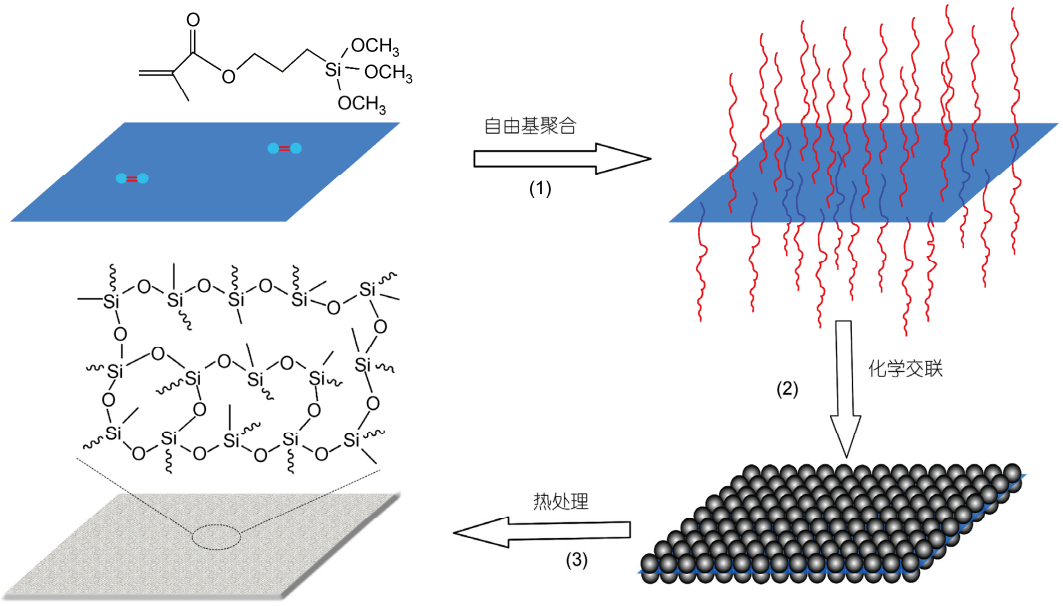


图 1　模板法制备二氧化硅纳米片合成路线

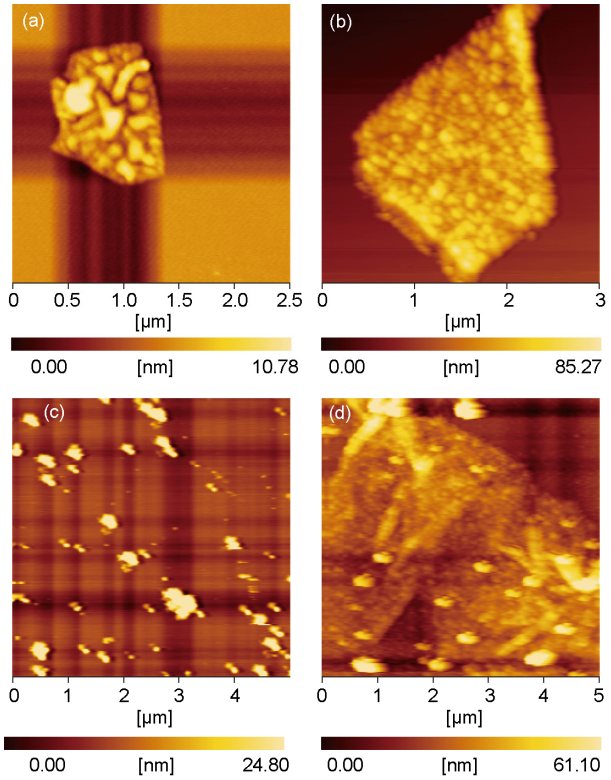


图 2　原子力显微镜高度图

(a) 样品 1; (b) 样品 2; (c) 样品 3; (d) 样品 4

中观察到交联产物样品 2 的聚合物层完整地覆盖在 GO 表面，没有明显的沟壑，与样品 1 表面有着明显区别. 这说明通过化学交联，GO 表面独立的聚合物簇之间通过 Si–O 键形成了一个连续的交联网络. 图 2(c)和(d)为样品 1 和样品 2 分别在空气中 700℃下热处理 10 h 之后的原子力图. 未交联的样品 3 经过煅烧之后由原来的整片分解为许多细小的碎片；而交联过的样品 4 则依旧保持着完整的片层形貌. 这是因为煅烧后，基底的 GO 和其他碳源被完全烧尽，经过交联的 Si–O 键网络可以作为纳米二氧化硅片的骨架，从而使其没有像样品 3 一样分解为碎片. 从红外光谱图发现，样品 1 和样品 2 在 660 cm^{-1} (Si–C 伸缩振动)和 1090 cm^{-1}(Si–O–Si 对称振动)两处存在强烈的吸收峰而纯 GO 红外光谱中不存在这两个峰，由此从另一方面证明了 PMPS 的成功接枝.

图 3(a)为 GO 和样品 1 的热失重(TGA)曲线. 样品 1 的热失重明显高于 GO，这是 PMPS 接枝成功的另一个证据[26]. 拉曼光谱图中(图 3(b))，GO 在 1333 和 1592 cm^{-1} 处分别出现了代表 sp^3 结构碳原子的 D 峰和 sp^2 结构碳原子的 G 峰[5,27~30]；而样品 4 在整个测试范围内没有明显的峰. D 峰和 G 峰的消失说明了 GO 和聚合物链上的其他碳源在煅烧中完全分解. 宏观图片也证明了上述结论，样品 2 的颜色由黑灰色(图 3(c))变为了纯白色(图 3(d)). 此纯白色粉末即为纳米二氧化硅片.

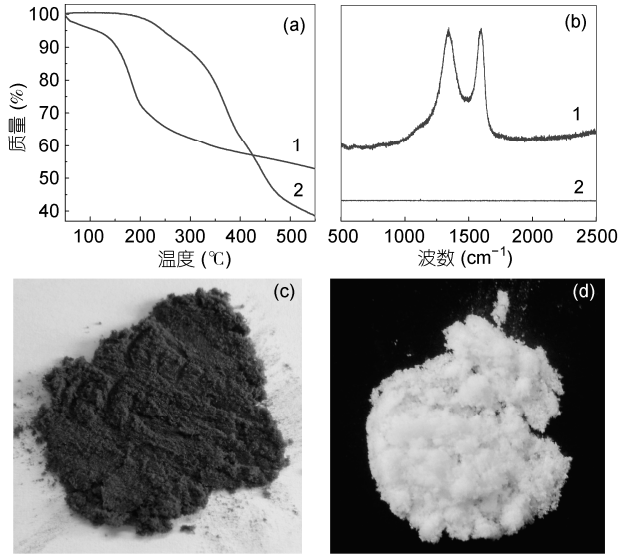


图 3

(a) GO(曲线 1)和样品 1(曲线 2)的热失重曲线; (b) 样品 2(曲线 1)和样品 4(曲线 2)的拉曼光谱; (c) 样品 2 粉末; (d) 样品 4 粉末

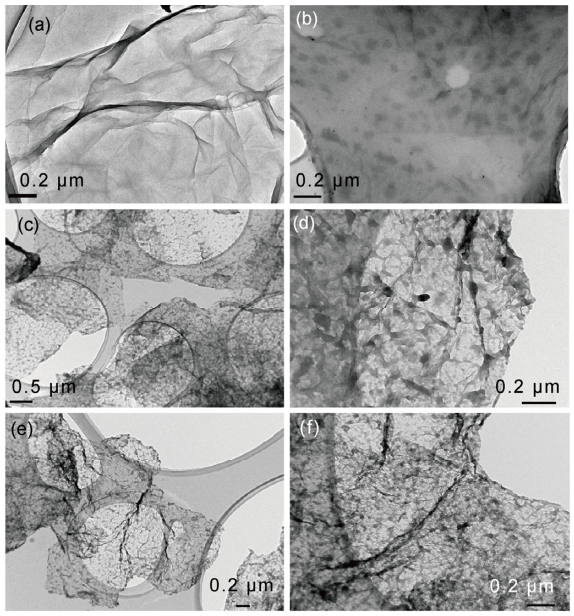


图 4 透射电子显微镜图

(a) GO; (b) 样品 1; (c), (d) 样品 2; (e), (f) 样品 4

2.2 电子显微镜形貌观察

图 4 为透射电子显微镜图片. 与光滑的纯 GO(图 4(a))相比, 图 4(b)中样品 1 表面均匀地分布很多斑点, 这些斑点可对应于 AFM 图中的聚合物簇的凸起. 在图 4(c)中有很多单层分散的样品 2, 每片上都分布着许多聚合物簇. 放大其中的一片(图 4(d))后发现, GO 片层上接枝的聚合物簇是相连的, 形成了厚厚的柔软的聚合物层. 经过热处理的样品 4 微观结构为许多单层的纳米片, 这说明样品 4 保持了 GO 原有的片层形貌. 再观察放大后的二氧化硅纳米片, 发现其表面上分散着很多纳米粒子, 与图 4(d)相比, 这些纳米粒子看上去具有一定的刚性.

图 5(a)为扫描电子显微镜下样品 1 的形貌图片, 从中可以发现样品 1 表面较纯 GO 纳米片疏松, 放大其中一片可清楚观察到在平滑的表面上覆盖着密集的团簇(图 5(b)). 图 5(c)和(d)中可以观察到样品 2 分散的纳米片, 片层表面较为均一平整. 图 5(e)中二氧化硅纳米片依旧保持着疏松的片层结构. 局部观察(图 5(f))发现二氧化硅片保持完整. 有趣的是, 我们发现有一片上存在小孔, 说明 PMPS 在此处并没有完全覆盖在 GO 表面, 以致煅烧后出现空洞.

3 结论

本文提出了一种以氧化石墨烯为模板, 制备二氧化硅纳米片的方法. 通过原位自由基聚合策略将聚(3-(异丁烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷)接枝到氧化石墨烯上, 再经过交联和热处理最终得到溶于水的二氧化硅纳米片. 该方法简单高效、重复性高, 适合大规模合成; 且合成的二氧化硅纳米片具有较好的分散性, 有着良好的研究和应用前景.

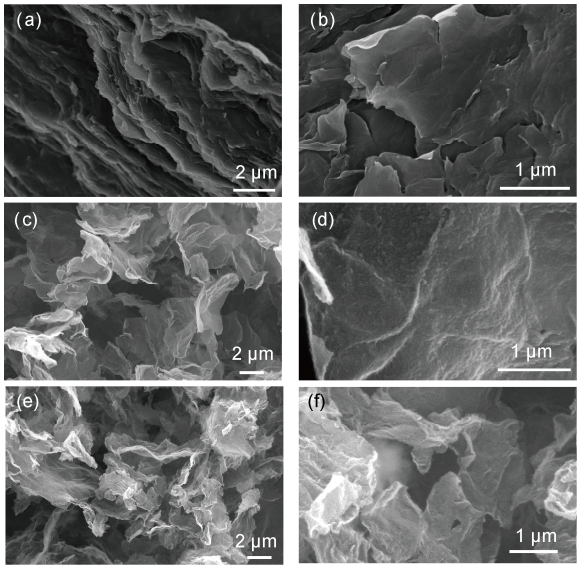


图 5 扫描电子显微镜图

(a), (b) 样品 1; (c), (d) 样品 2; (e), (f) 样品 4

参考文献

1 Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. Nature, 2004, 438: 197–200
2 Huang Y, Chen Y S. Functionalization of graphene and their applications. Sci China Ser B-Chem, 2009, 39: 887–896
3 Novoselov K S, Jiang D, Booth T J, et al. Two-dimensional atomic crystals. Proc Natl Acad Sci USA, 2005, 30: 10451–10453
4 Coleman J N, Lotya M O, Neill A, et al. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials. Science, 2011, 331: 568–571
5 Rao C N R, Sood A K, Subrahmanyam K S, et al. Graphene: The new two-dimensional nanomaterial. Adv Mater, 2009, 48: 7752–7777
6 Huang X, Li S Z, Huang Y Z, et al. Synthesis of hexagonal close-packed gold nanostructures. Nat Commun, 2011, 2: 292
7 Lin J, Huang Y, Zhang J, et al. Characterization and photoluminescence properties of Tb-doped SiO_2 nanowies as a novel green-emitting phosphor. Chem Mater, 2007, 19: 2585–2588
8 Petrovic Z S, Javni I, Waddon A, et al. Structure and properties of polyurethane-silica nanocomposites. J Appl Polym Sci, 2000, 76: 133–151
9 Wang Z L, Dai Z R, Gao R P, et.al. Side-by-side silicon carbide-silica biaxial nanowires: Synthesis, structure, and mechanical properties. Appl Phys Lett, 2000, 77: 3349–3351
10 Kovtyukhova N I, Mallouk T E, Mayer T S, et al. Templated surface sol-gel synthesis of SiO_2 nanotubes and SiO_2-insulated metal nanowires. Adv Mater, 2003, 15: 780–785
11 Fan R, Wu Y, Li D, et al. Fabrication of silica nanotube arrays from vertical silicon nanowire templates. J Am Chem Soc, 2003, 125: 5254–5255
12 Zhu G, Zou X P, Cheng J, et al. Preparation of silica nano-rods by CVD. Adv Mater Res, 2008, 47-50: 359–362
13 Jin Y, Lohstreter S, Pierce D T, et al. Silica nanoparticles with continuously tunable sizes: Synthesis and size effects on cellular contrast imaging. Chem Mater, 2008, 20: 4411–4419
14 Mu X, Wu C L, Lai J P, et al. A facile and general approach for the synthesis of fluorescent silica nanoparticles doped with inert dyes. Chin Sci Bull, 2011, 56: 3242–3246
15 Yu K F, Guo Y P, Ding X F, et al. Synthesis of silica nanocubes by sol-gel method. Mater Lett, 2005, 59: 4013–4015
16 Kou L, Gao C. Making silica nanoparticle-covered graphene oxide nanohybrids as general building blocks for large-area superhydrophilic coatings. Nanoscale, 2011, 2: 519–528
17 Wang Z M, Wang W D, Coombs N, et al. Graphene oxide-periodic mesoporous silica sandwich nanocomposites with vertically oriented channels. ACS Nano, 2010, 4: 7437–7450
18 Lee Y F, Chang K H, Hu C C, et al. Graphene: A novel template for controlling the microstructures of mesoporous silica. J Mater Chem, 2011, 21: 14008–14012
19 Kan L Y, Xu Z, Gao C. General avenue to individually dispersed graphene oxide-based two-dimensional molecular brushes by free radical polymerization. Macromolecules, 2011, 44: 444–452
20 Yuan J Y, Xu Y Y, Walther A, et al. Water-soluble organo-silica hybrid nanowires. Nat Mater, 2008, 7: 718–722
21 He H K, Gao C. Supraparamagnetic, conductive, and processable multifunctional graphene nanosheets coated with high-density Fe_3O_4 nanoparticles. ACS Appl Mat Interfaces, 2010, 2: 3201–3210
22 He H K, Gao C. General approach to individually dispersed, highly soluble, and conductive graphene nanosheets functionalized by nitrene chemistry. Chem Mater, 2010, 22: 5054–5064
23 Xu Z, Gao C. Aqueous liquid crystals of graphene oxide. ACS Nano, 2011, 5: 2908–2915
24 Bai H, Li C, Shi G Q. Functional composite materials based on chemical converted graphene. Adv Mater, 2011, 23: 1089–1115
25 Stankovich S, Piner R D, Chen X Q, et al. Stable aqueous dispersions graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate). J Mater Chem, 2006, 16: 155–158
26 Xu Z, Gao C. *In situ* polymerization approach to graphene-reinforced nylon–6 composites. Macromolecules, 2010, 43: 6716–6723
27 Haddon R C. Chemistry of single-walled carbon nanotubes. Acc Chem Res, 2002, 35: 1105–113
28 He H K, Gao C. A general strategy for the preparation of carbon nanotubes and graphene oxide decorated with PdO nanoparticles in water. Molecules, 2010, 15: 4679–4694
29 He H K, Gao C. Graphene nanosheets decorated with Pd, Pt, Au, and Ag nanoparticles: Synthesis, characterization, and catalysis applications. Sci China Chem, 2011, 54: 397–404
30 Xu Z, Gao C. Graphene chiral liquid crystal and macroscopic assembled fibres. Nat Commun, 2011, 2: 571