

# 中国科学技术大学

# 博士学位论文



## 有机层状材料的膨胀、剥离及应用

作者姓名：                    许璐

学科专业：                    同步辐射及应用

导师姓名：                    李良彬 教授

完成时间：                    二〇一三年四月十八日



University of Science and Technology of China  
A dissertation for doctor's degree



# Swelling, exfoliation and application of layered organic material

Author's Name: Lu Xu  
speciality: Synchrotron Radiation and Application  
Supervisor: Prof. Liangbin Li  
Finished time: April 18<sup>th</sup>, 2013

## 中国科学技术大学学位论文原创性声明

本人声明所呈交的学位论文,是本人在导师指导下进行研究工作所取得的成果。除已特别加以标注和致谢的地方外,论文中不包含任何他人已经发表或撰写过的研究成果。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中作了明确的说明。

作者签名: 许琦

签字日期: 2013.5.27

## 中国科学技术大学学位论文授权使用声明

作为申请学位的条件之一,学位论文著作权拥有者授权中国科学技术大学拥有学位论文的部分使用权,即:学校有权按有关规定向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版,允许论文被查阅和借阅,可以将学位论文编入《中国学位论文全文数据库》等有关数据库进行检索,可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。本人提交的电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

公开 保密(\_\_\_\_年)

作者签名: 许琦

导师签名: 李仁

签字日期: 2013.5.27

签字日期: 2013-5-27

## 摘要

有机二维纳米材料具有许多与无机或金属二维纳米材料不同的性质，如柔性好易裁剪、可低温加工、无晶粒间界、电荷陷阱浓度低等，这使得有机二维纳米材料在新型催化剂、能源、信息存储、光电器件等领域表现出广阔的应用前景并受到人们的广泛关注。但是由于构成有机二维纳米材料的分子间作用力多为范德华力和氢键作用力等，相对于金属和无机分子之间的金属键和共价键，这些作用力要弱得多。因此，很多用于制备金属或无机二维纳米材料的方法都无法应用于有机二维纳米材料的制备。迄今为止，自组装法仍然是制备有机二维纳米材料的主要方法，有关其他制备方法的报道并不多见，因此研究发展新的有机二维纳米材料的制备方法、并探索其应用有着重要的理论和实践意义。

本论文设计合成了两个不同系列的线型对苯甲酰胺低聚物分子，以它们为目标分子，通过重结晶的方法制备出多种有机层状材料，探索了通过剥离有机层状材料制备有机二维纳米材料的可能性，为快速大量制备有机二维纳米材料提供了新的方法和思路。本论文的主要研究内容和结论如下：

1、探讨了从分子设计出发调控分子间作用力的可能性，利用溶液可控缩聚的方法合成出 Sn 和 SnF 两个系列的对苯甲酰胺低聚物线型分子，采用质谱及核磁共振对合成的目标分子进行了表征解析。利用重结晶的方法得到不同对苯甲酰胺低聚物线型分子的层状材料，采用小角 X 射线散射对层状材料的聚集态结构进行了表征分析，初步尝试用去离子水对层状材料进行剥离。

2、选取在水中分散状态最好的 S6 分子，通过重结晶的方法制备出具有良好片层取向结构的有机层状材料。利用去离子水对 S6 层状材料进行膨胀，同时采用小角/广角 X 射线散射联用检测的手段来跟踪 S6 层状材料在膨胀过程中晶体结构和片层形貌的变化。结果表明，通过与 S6 分子端基之间的氢键相互作用水分子可以轻易进入 S6 层状材料的片层之间，这种插层过程并不会破坏片层的内部晶体结构。而通过水份挥发的方法可以使水分子从膨胀的 S6 层状材料片层间的空隙中逃逸，水分子的逸出同样不会破坏片层内部的晶体结构，从而使 S6 层状材料从膨胀状态回复到初始状态。通过控制 S6 层状材料吸入的水份，可以在纳米尺度范围内对 S6 层状材料的层间距进行调控。

3、通过对 S6 层状材料膨胀过程的研究，证明了 S6 层状材料剥离的可能性。以 S6 层状材料为前驱体，通过简单的分散实现了 S6 层状材料在水中的剥离，成功制备出单层 S6 纳米片。首次通过剥离的方法实现了有机二维纳米材料的制备，使有机二维纳米材料的制备摆脱了对模板的依赖，并且该剥离方法以水为溶液，剥离过程快速高效并且绿色无污染，为快速大量制备有机纳米片层材料



提供了新的思路和途径。

4、以 S6 层状材料剥离得到的纳米片层为填充物, 水溶性高分子聚乙烯醇 (PVA) 为基质, 通过简单的水溶液混合的方法将 S6 纳米片层均匀地分散在 PVA 中, 经过溶剂挥发制备出 S6/PVA 纳米复合材料。经过 S6 纳米片层改性后, PVA 的力学性能明显上升, 当 S6 纳米片含量为 7 wt% 时, 纳米复合材料的拉伸强度和杨氏模量较纯 PVA 分别提高了 64 % 和 63 %。此外, S6 纳米片对于纳米复合材料热稳定性的提高也有着积极的影响。

**关键词:** 有机二维纳米材料, 对苯甲酰胺低聚物, 膨胀, 剥离, 聚合物纳米复合材料

## ABSTRACT

Recently, two-dimensional organic nanomaterials have attracted extensive investigations and applications in novel catalysts, information storage and optoelectronic devices due to their unique property as compared to two-dimensional metal or inorganic nanomaterials, such as flexibility, absence of grain boundaries and minimal concentration of charge traps. However, due to the weak intermolecular interaction in layered structure of organic materials, where van der Waals force and hydrogen bond are generally the main force to glue molecules together, as compared with metallic and ionic bonds in metal and inorganic nanomaterials, many kinds of preparation methods of two-dimensional metal and inorganic nanomaterials cannot be used to prepare two-dimensional organic nanomaterials. To date, self-assembly is still the most effective and widely used approach to prepare the two-dimensional organic materials. However, this time consuming and low-yield process limits the application of layered organic materials. Therefore, it is of great importance in both research and application to develop facile method to prepare two-dimensional organic nanomaterials.

In this thesis, two different series of linear molecules based on oligo(*p*-benzamide) were designed and synthesised. Through re-crystallizing these target molecules, a variety of layered organic materials can be obtained. After evaluation of dispersion property of layered material in water, S6 was selected as a model system to study the swelling and exfoliation of layered organic material. The main research work and conclusion are depicted as follows:

1. Two series (Sn and SnF) of linear oligo(*p*-benzamide) molecules were designed and synthesised via a controlled solution polycondensation and characterized by NMR and MS spectra. Through a simple re-crystallization method, all molecules can form layered material as confirmed by small angle X-ray scattering. The exfoliation of all layered materials was tried via dispersion of layered materials in water with ultrasonic assistance.

2. Through a simple re-crystallization method, layered S6 with well oriented layer-stacking structure can be obtained. The dynamic swelling and deswelling of layered S6 were monitored by simultaneous small angle X-ray scattering/wide angle X-ray diffraction measurements. Well oriented layers of S6 can be partitioned upon

intercalation of water molecules, while in-plane morphology was retained during swelling. By volatilization of water molecules from gallery or deswelling of swollen S6, the swelling process is found to be reversible as demonstrated by the restoration of original structure after deswelling. In addition, the interlayer separation is adjustable through controlling the extent of hydration of the sample by adding or volatilizing water.

3. According to the results of swelling process, the probability of exfoliation of layered S6 was demonstrated. With a simple dispersion in water, layered S6 can be successfully delaminated into monolayer nanosheets. This method is a green, time-saving and low-cost approach and possibly is the first achievement of exfoliation of three-dimensional multilayer organic material into two-dimensional organic materials. This achievement may provide a new strategy to prepare two-dimensional organic nanomaterials without using any substrates or templates, which are required in conventional and widely used self-assembly route.

4. Based on S6 nanosheets obtained from exfoliation of layered S6, the preparation of PVA nanocomposites with S6 nanosheets as nanofiller were achieved via a simple water solution processing. After homogeneous dispersion of S6 nanosheets in PVA matrix, the mechanical property of PVA nanocomposites were significantly enhanced as compared to pure PVA. A 64 % increase in tensile strength and a 63 % improvement of Young's modulus are achieved by addition of 7 wt% of S6 nanosheets. Furthermore, the improvement of the thermal stability of PVA nanocomposites can also be achieved via addition of S6 nanosheet.

**Key Word:** two-dimensional organic nanomaterials, oligo(*p*-benzamide), swelling, exfoliation, polymer nanocomposite materials

## 目 录

第 1 章 绪论.....	1
1.1 纳米材料的起源与发展.....	1
1.2 纳米材料的分类.....	2
1.2.1 0D 纳米材料.....	3
1.2.2 1D 纳米材料.....	3
1.2.3 2D 纳米材料.....	4
1.2.4 3D 纳米材料.....	6
1.3 2D 纳米材料的合成.....	6
1.3.1 热蒸发法.....	6
1.3.2 喷雾热分解法.....	7
1.3.3 超声化学反应法.....	9
1.3.4 化学气相沉积法.....	10
1.3.5 自组装法.....	12
1.3.6 层状材料溶液剥离法.....	14
1.4 2D 纳米材料的应用.....	15
1.4.1 燃料电池.....	15
1.4.2 锂离子电池.....	17
1.4.3 聚合物纳米复合材料.....	19
1.4.4 传感器件及光电器件.....	21
1.5 论文的选题意义和研究内容.....	23
1.5.1 论文的选题意义.....	23
1.5.2 论文的研究内容.....	24
参考文献.....	26
第 2 章 对苯甲酰胺低聚物层状材料的制备与表征.....	37
2.1 对苯甲酰胺低聚物线型分子的设计.....	37
2.2 对苯甲酰胺低聚物线型分子的合成.....	38
2.2.1 实验试剂及前处理方法.....	38
2.2.2 部分实验试剂的精制.....	39

---

2.2.3 实验分析仪器.....	40
2.2.4 线型分子的合成过程.....	40
2.3 层状材料的制备与表征.....	48
2.3.1 实验试剂.....	48
2.3.2 层状材料的制备过程.....	48
2.3.3 实验仪器及表征方法.....	49
2.3.4 重结晶样品的结构与形貌.....	49
2.4 本章小结.....	51
参考文献.....	52
<b>第3章 S6 层状材料的膨胀及回复过程研究.....</b>	<b>53</b>
3.1 前言.....	53
3.2 实验部分.....	54
3.2.1 实验试剂.....	54
3.2.2 样品制备.....	54
3.2.3 实验仪器及表征方法.....	55
3.2.4 实验过程.....	55
3.3 结果与讨论.....	56
3.3.1 S6 片状样品的形貌与结构.....	56
3.3.2 S6 层状材料的膨胀过程.....	58
3.3.3 S6 层状材料的膨胀回复过程.....	62
3.4 本章小结.....	67
参考文献.....	69
<b>第4章 S6 层状材料的剥离.....</b>	<b>73</b>
4.1 前言.....	73
4.2 实验部分.....	74
4.2.1 实验试剂.....	74
4.2.2 样品制备.....	74
4.2.3 实验仪器.....	74
4.3 结果与讨论.....	75
4.3.1 S6 层状材料的剥离.....	75
4.3.2 S6 层状材料的晶体结构.....	78

---

4.4 本章小结.....	80
参考文献 .....	82
第5章 S6/PVA 纳米复合材料的制备与表征 .....	85
5.1 前言 .....	85
5.2 实验部分.....	86
5.2.1 实验试剂.....	86
5.2.2 样品制备.....	86
5.2.3 实验仪器.....	86
5.3 结果与讨论 .....	87
5.3.1 S6 纳米片层在 PVA 中的分散 .....	87
5.3.2 S6/PVA 纳米复合材料的力学性能 .....	89
5.3.3 S6/PVA 纳米复合材料的热性能 .....	92
5.3 本章小结.....	92
参考文献 .....	94
致 谢.....	97
在读期间发表的学术论文与取得的其他研究成果.....	99



## 第1章 绪论

### 1.1 纳米材料的起源与发展

回顾人类文明的发展历程，不难发现人类社会的进步史也是一部材料的发展史，人类社会的每一次跨越都和材料的发展和突破息息相关。石器工具的诞生标志人类文明的诞生，在经历了漫长的石器时代之后，人类文明发展的脚步先后经历了铜器、青铜器和铁器时代。19世纪，人类进入了金属合金时代，人类社会的生产力得到了极大的发展并进入了新的历史平台。20世纪初，酚醛树脂(1909年)和合成丁基橡胶(1922年)的诞生标志着人类正式进入了高分子材料及其复合材料蓬勃发展的高分子时代。生产力及生产关系的快速发展极大地促进了人类社会的进步，人类所生活的时代不再被单一材料所主导。20世纪中期，硅材料技术的开发应用进一步开阔了人类的视野，一系列新的科学领域由此诞生，如电子学、现代计算机学、成像、信息存储、数字成型等等。晶体管级硅材料的发展引领人类进入了信息时代。与此同时，超导科技、生物材料等一系列新的科技变革进入人类文明的发展轨道。在20世纪后期，人们越来越意识到材料的性质对材料的尺寸有一定的依赖性，并且材料尺寸越小，这种依赖性越强，当材料达到纳米尺寸的时候，这种尺寸效应会更加明显。此时，人类已经不再满足于对宏观世界的探索，而把更多的目光投向微观世界。由此，一门全新的科学-纳米科学由此诞生，人类也因此迈进了一个新的时代-纳米时代[1-4]。

虽然纳米材料作为一个新的名字进入人类视野的时间并不长，但是人类利用纳米材料的时间却非常久远。早在古埃及时期，古埃及人便懂得利用纳米材料，他们将染色浆与硫磺反应得到尺寸在数纳米左右的硫化铅颗粒，这种硫化铅的纳米颗粒被古埃及人作为染发剂来使用，染发效果可以媲美现代的染发剂[5]。古代罗马人对纳米材料的使用更是令人叹为观止，他们在普通的钠钙玻璃中掺入一定量的胶体金和胶体银，从而赋予玻璃特殊的光学性质。用这种玻璃制成玻璃杯(Lycurgus Cup)，其颜色会随着光源位置的改变而改变，在自然光下，玻璃杯呈绿色，而如果把光源放在玻璃杯内部的时候，它会呈现出红色[6]。这种现象引起了许多研究学者的兴趣，并一致认为这种现象可能与胶体金和胶体银的存在有关，但是对此现象一直无从解释。直到2007年，Atwater教授在说明金属纳米颗粒的等离子体激发效应时才对此现象作出解释[7]。而在两千多年前的古代中国，人们便已学会如何制作纳米级碳黑构成的墨，以其书写作



画可千年不褪色。

尽管人类使用纳米材料的历史源远流长，但是直到近几十年纳米材料才真正被人们所认识。1959年，已故的诺贝尔奖获得者 Feynman 教授在他的一次题为“*There's Plenty of Room at the Bottom*”的报告中首次提到了以原子作为结构粒子来制备纳米材料的可能性。这一天才设想被认为是现代纳米技术的鼻祖[8, 9]。纳米技术正式登上历史舞台是在1974年东京举办的有关生产工程的国际会议上，来自 Tokyo University of Science 的 Taniguchi 教授在他的会议论文“*On the Basic Concept of 'Nano-Technology'*”中首次使用了纳米技术(Nanotechnology)一词[10]。随后，Drexler 博士[11]在他的著作“*Engines Creation: The Coming Era of Nanotechnology*”中对纳米技术作了更深入的讨论。1990年7月，从事纳米技术研究的科学家们在美国巴尔的摩齐聚一堂，举办了第一届国际纳米科学技术会议，标志纳米科学技术的正式诞生[8, 9]。

经过近二、三十年的研究，纳米材料研究领域迅速拓展，并与众多其他学科如化学、物理、生物、材料学等交叉渗透，从而产生了一系列新型学科，如纳米化学、纳米物理学、纳米生物学、纳米材料学等[8]。同时，纳米材料在光、电、热、磁等方面表现出来的特殊性质使得纳米材料在生物传感器[12-16]、太阳能电池[17-21]、催化剂[22-26]、药物释放[27-31]等诸多领域中表现出极大的应用潜力。

## 1.2 纳米材料的分类

随着纳米材料研究的深入，纳米材料数量也越来越多，因此对纳米材料进行分类显得十分有必要。1995年，Gleiter 教授首次提出了纳米材料分类思想[32]。他认为纳米材料至少有一个方向上的尺寸在纳米尺度范围内，然后根据晶体形状将纳米材料分为层状、棒状和等轴晶粒三种，根据晶体化学组成可以将纳米材料分为四种：晶体与晶界具有相同成分的纳米材料、复合晶体纳米材料、晶体与晶界成分不同以及分散在基质中的纳米材料[33, 34]。之后，Skorokhod 教授进一步拓展了 Gleiter 教授提出的分类方法[35]。但是 Gleiter 和 Skorokhod 教授当时提出的分类方法并不完善，他们在对纳米材料进行分类的时候并没有将富勒烯、纳米管及纳米花等一些比较特殊的纳米材料考虑进去。2006年，Pokropivny 和 Skorokhod 教授对 Gleiter 教授的分类方法再次进行改进，提出一个更为完善的纳米材料分类方法[36]。根据纳米材料的空间维度，他们将纳米材料分为四个种类，即零维(0D)、一维(1D)、二维(2D)和三维(3D)纳米材料[36, 37]。基于这一分类方法，我们对不同种类的纳米材料作简单介绍。

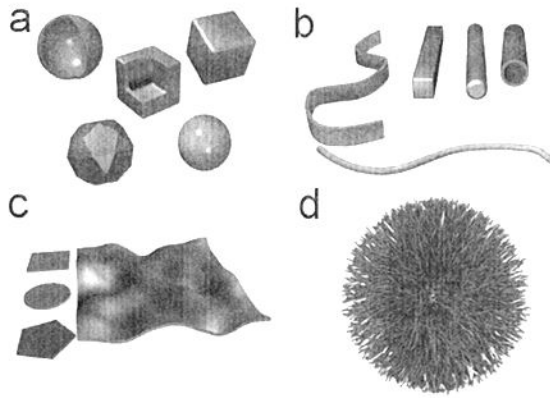


图 1.1 不同维度的纳米材料示意图：0D(a)、1D(b)、2D(c)和3D(d)纳米材料。

### 1.2.1 0D 纳米材料

0D 纳米材料是指三个维度均处于纳米尺度范围内 (0.1~100 nm) 的纳米材料，这类纳米材料主要包括纳米团簇、纳米块、纳米球等，如图 1.2 所示。近十几年来，0D 纳米材料相关方面的研究进展非常迅速，在发光二极管 [38]、太阳能电池 [39] 等领域引起了科学工作者广泛的研究兴趣。与此同时许多新的 0D 纳米材料合成方法被发展起来，使得调控 0D 纳米材料的形貌和尺寸变得更加容易 [32]。这极大促进了 0D 纳米材料结构的多样化，一些具有特殊结构的 0D 纳米材料被合成出来，如中空纳米球 [40]、核壳结构量子点 [41] 等。

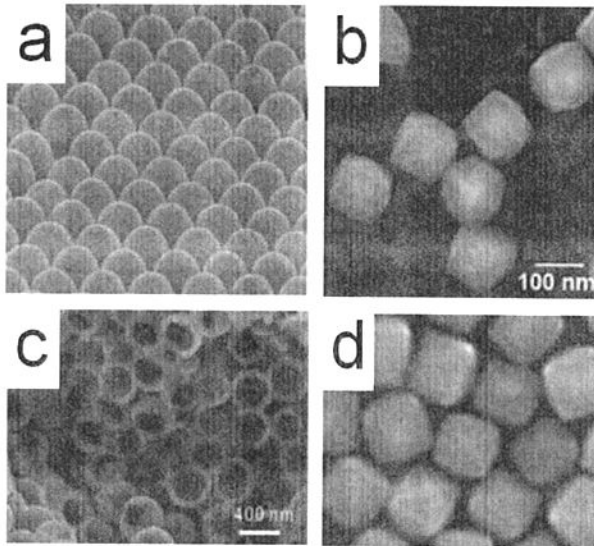


图 1.2 0D 纳米材料的 SEM 图片：(a) 聚苯乙烯纳米球 [42]；(b) 金纳米方块 [43]；(c) 中空硅纳米球 [44]；(d) 金纳米二十四面体 [45]。

### 1.2.2 1D 纳米材料

1D 纳米材料是指有两个维度在纳米尺度范围内的纳米材料，纳米管、纳米棒、纳米线及纳米带等都是 1D 纳米材料中具有代表性的例子，如图 1.3 所示。1D 纳米材料是研究材料性能对材料尺寸及维度依赖性的理想体系，也是研究材料在纳米尺度奇特现象的理想体系。1D 纳米材料不仅在电子、纳米复合物等领域中有着广泛的应用，而且在光学、电子纳米器件等制造领域中 1D 纳米材料也扮演着举足轻重的角色 [32, 46, 47]。

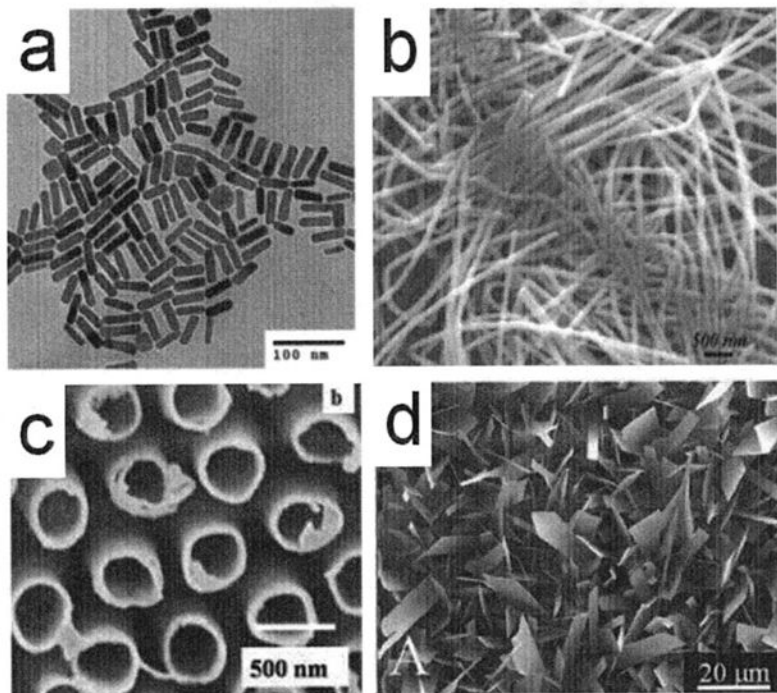


图 1.3 1D 纳米材料的 SEM 图片: (a) 金纳米棒 [48]; (b) 金纳米线 [49]; (c) 纳米管 [50]; (d)  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  纳米带 [51]。

### 1.2.3 2D 纳米材料

2D 纳米材料是指只有一个维度在纳米尺度范围内的纳米材料，它主要包括膜状或片层状的纳米材料，比如石墨烯、金属或非金属纳米片、纳米盘等。近年来，2D 纳米材料成为纳米材料研究领域的一个焦点研究课题，研究学者在研究开发 2D 纳米材料中投入了大量精力。这不仅仅是因为 2D 纳米材料对研究纳米结构的生长机理有重要意义，在其他诸多研究领域如传感器、光催化、纳米反应器等，2D 纳米材料同样扮演着十分重要的角色。此外，2D 纳米材料还可以被用作模板来制备其他材料 [32, 52]。图 1.4 为 2D 纳米材料的实例。

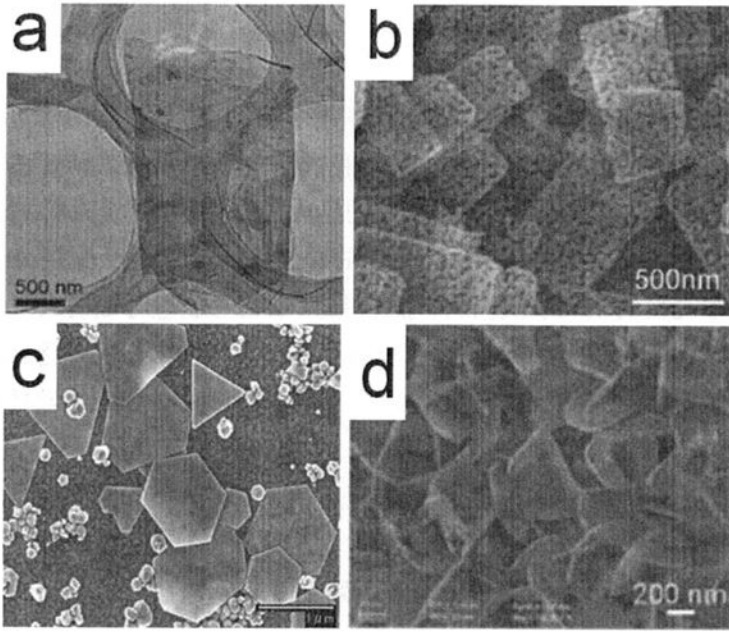


图1.4 2D纳米材料：(a)石墨烯TEM图片 [53]；(b)多孔ZnO纳米片SEM图片 [54]；(c)不同形貌的金纳米片SEM图片 [55]；(d)  $\text{Na}_{2.4}\text{Fe}_{10.99}\text{O}_{16.03}$  纳米片SEM图片 [56]。

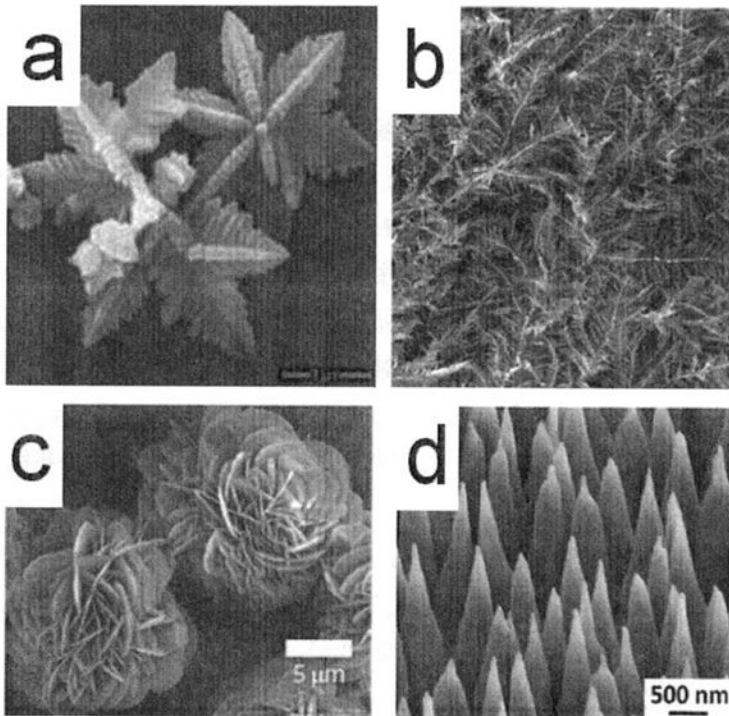


图1.5 3D纳米材料SEM图片：(a)  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  雪花状纳米材料 [64]；(b) 草叶状纳米银枝化材料 [65]；(c) 虫漆酶- $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  杂化纳米花 [66]；(d) 硅纳米锥阵列 [67]。

### 1.2.4 3D 纳米材料

3D 纳米材料具有较为复杂的形貌, 比如纳米花、具有树枝状结构的纳米球等, 它可以被认为是由众多 0D、1D、2D 纳米材料通过一定方式结合在一起形成的特殊纳米材料。3D 纳米材料这种特殊的构成方式使得其具有非常高的表面积, 同时其复杂的表面形貌提供了数目惊人的着位点, 可以吸附大量的分子[32, 57]。此外, 多孔性的 3D 纳米材料传输效率高, 在分子传输方面的表现非常令人瞩目 [57-59]。近十几年来, 3D 纳米材料已引起了科学工作者广泛的研究兴趣, 在催化剂、磁性材料及电极材料等应用领域均可以看到 3D 纳米材料的身影 [60-63]。图 1.5 为 3D 纳米材料的实例。

以上章节主要介绍纳米材料科学的起源及纳米材料分类的相关内容, 初步了解纳米材料的相关知识。在接下来的章节里, 将结合本论文的研究方向, 重点介绍 2D 纳米材料的几种合成方法以及实际应用。

## 1.3 2D 纳米材料的合成

### 1.3.1 热蒸发法

蒸发法 (Evaporation technique) 是制备纳米材料的一种常用物理方法, 它是由 Gleiter 教授 [9, 68, 69] 在 20 世纪 80 年代提出的。蒸发法手段多样, 如热蒸发法、离子蒸发法及惰性气体蒸发法等, 但是制备 2D 纳米材料较为常用的是热蒸发法 [32], 早期半导体技术中用到的金属层几乎都是通过热蒸发法得到的。热蒸发法制备 2D 纳米材料的主要原理如图 1.6 所示, 将本体材料放入坩锅中, 置于真空体系内, 通过一定方式对坩锅进行加热, 使原子或分子从本体中蒸发出来, 蒸发出来的原子或分子在接收基板表面冷凝下来形成纳米片层。为了防止形成的纳米片层多次沉积, 通常需要将冷凝有纳米片层的基板从冷凝区域移开 [32]。

经过科学工作者多年的改进和完善, 热蒸发法在 2D 纳米材料制备中的适用性大大增强。Umar 等采用热蒸发法通过控制实验条件制备出六边形 ZnO 纳米盘 [70]。他们采用高纯度的 ZnCl(99.999%) 和高纯度的氧气(99.999%) 分别作为锌源和氧源, 将 ZnCl 放在石英坩锅中, 然后置于石英炉内, 通过循环换气将炉内气体置换为氧气。在恒定的 N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (90/10 sccm) 混合气流下, 将石英炉加热到指定温度反应 1.5 小时, 同时用 Si(100) 基板收集沉积在其上的 ZnO 纳米片。图 1.7a 所示为该法制备的 ZnO 六边形纳米盘。He 等 [71] 采用热蒸发法, 以自

组装得到的 DNA 二维阵列作为沉积模板成功制备金纳米颗粒的二维阵列。通过调节 DNA 自组装二维阵列的形貌可以调控金纳米颗粒二维阵列的形状，如图 1.7b, c 所示。

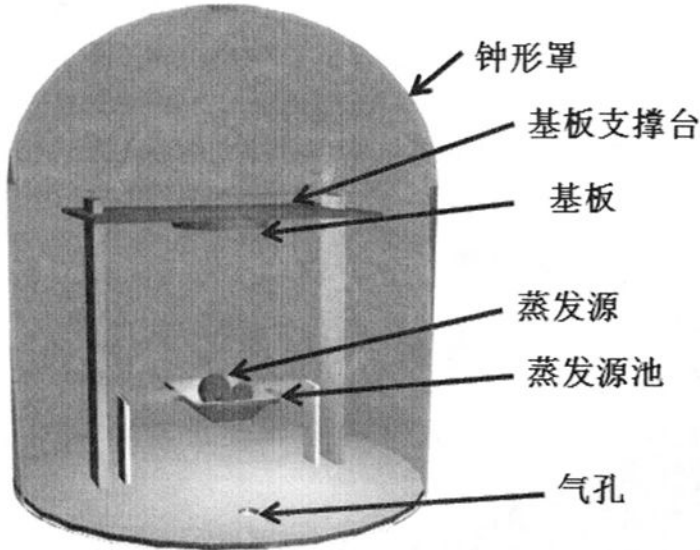


图1.6 热蒸发法制备2D纳米材料原理示意图。

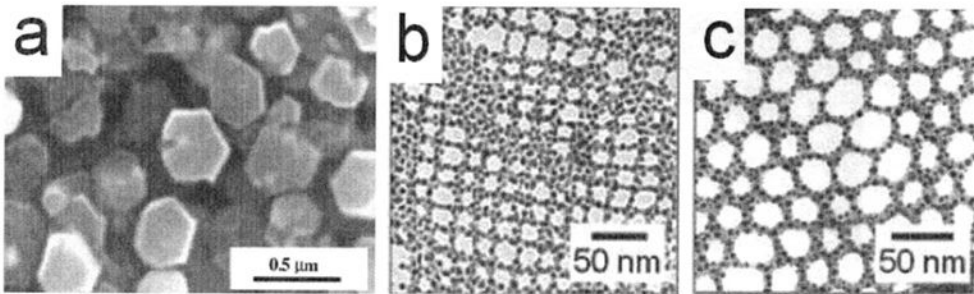


图1.7 (a)六角形ZnO纳米盘的SEM图片 [70]; (b)、(c)沉积在不同形貌DNA自组装二维阵列上的金纳米颗粒 [71]。

### 1.3.2 喷雾热分解法

喷雾热分解法 (Spray pyrolysis) 是一种能够快速简单制备 2D 纳米材料的方法，其系统的主要组成部分为：雾化器、前驱体溶液、基板加热器和温度控制系统 [32]。喷雾热分解法的工作原理如图 1.8 所示。通过雾化器对前驱体溶液进行雾化并将雾化后的前驱体溶液喷涂到接收基板上，通过温度控制系统对基板进行加热使喷涂在上面的前驱体脱去溶剂同时氧化分解得到纳米片或纳米膜。喷雾热分解法经济高效，不需要太昂贵的设备和复杂的工艺，实验条件简单易控。

Mann等 [72] 采用喷雾热分解法成功制备出 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 纳米片。他们将 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{BiCl}_3$ 溶于去离子水中, 得到胶体溶液, 采用超声雾化器将胶体溶液雾化, 然后通过氮气将雾化的前驱体溶液喷涂到接收基板上, 加热至 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 进行热分解。将分解的产物用去离子水清洗后离心得到 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 纳米片, 如图1.9a所示。郭昀等 [73] 采用超声喷雾热分解法, 以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液为前驱体, 以氮气为载气将其喷涂到基板上, 加至 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 分解制备出 $\text{ZnO}$ 纳米薄膜(如图1.9b), 并研究了接收基板的化学成分对喷雾热分解法得到的纳米薄膜形貌和尺寸的影响。

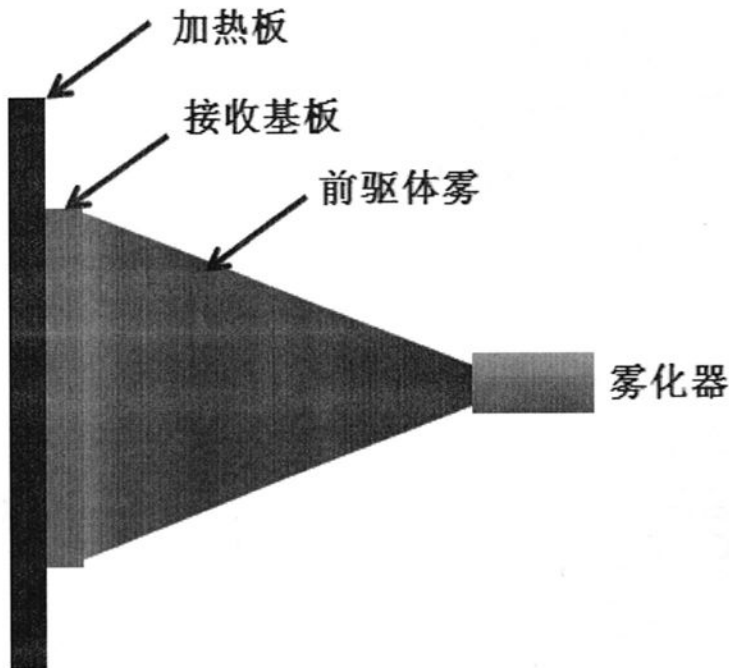


图1.8 喷雾热分解法制备2D纳米材料原理示意图 [32]。

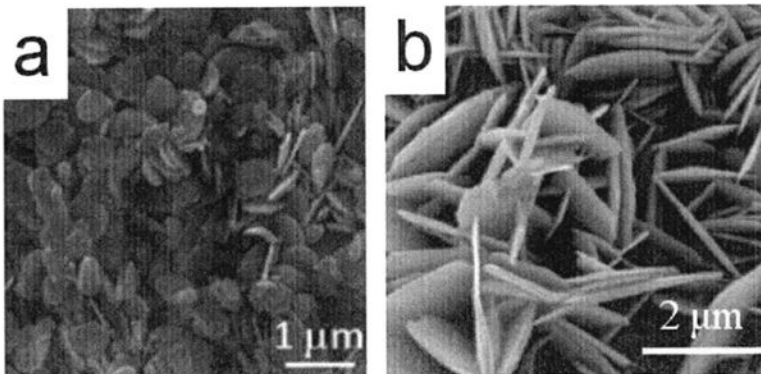


图1.9  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 纳米片 [72] (a) 和 $\text{ZnO}$ 纳米片 [73] (b) 的SEM图片。

### 1.3.3 超声化学反应法

超声化学反应法(Sonochemical method)是一种比较常用的制备纳米材料的方法,可以用来制备各种形貌和维度的纳米材料,其主要工作机理是声空化现象(acoustic cavitation phenomenon),即在超声作用下液体介质内部气泡的产生、生长和破裂过程[74, 75],这一过程可以产生具有瞬间高温和高压脉冲的局部热点(hot spots)[76, 77]。这种局部热点的瞬间温度可达 5000 K,压力可达 1000 bar,而瞬间的升降温速度可以达到  $10^{10} \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ ,在这种极端化学反应条件下可以进行一些普通化学反应条件下无法进行的化学反应,使得制备纳米材料成为可能[78-80]。超声化学反应系统如图 1.10 所示。在该系统中,多波长超声波发生器用以产生促使化学反应的超声波。为了适应不同的反应条件,超声化学反应系统通常都会配一个水浴温控装置。

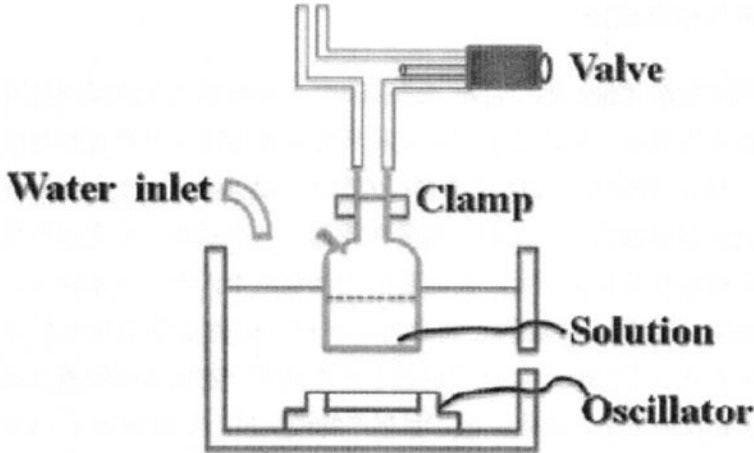


图1.10 超声反应装置示意图 [32]。

近年来,通过超声化学反应法制备 2D 纳米材料的报道屡见不鲜,因此被认为是一种非常有前途的制备 2D 纳米材料的方法 [32]。Kim 等 [81] 将石墨剥离得到的氧化石墨烯(GO)纳米片,在超声条件下以水合肼作为还原剂还原氧化石墨烯来制备石墨烯(如图 1.11a),通过对比实验发现在超声条件下氧化石墨烯的还原速率明显要高于没有超声时的还原速率。Gedanken 等 [82] 采用超声化学反应法成功制备出多孔和介孔氧化锌(ZnO)纳米片(如图 1.11b)。在反应过程不需要加入额外的模板试剂或结构导向剂,仅需在氩气氛中进行超声化学反应便可以得到多孔或介孔的 ZnO 纳米片。这一实例为快速制备多孔或介孔 2D 纳米材料提供了新的方法和思路。



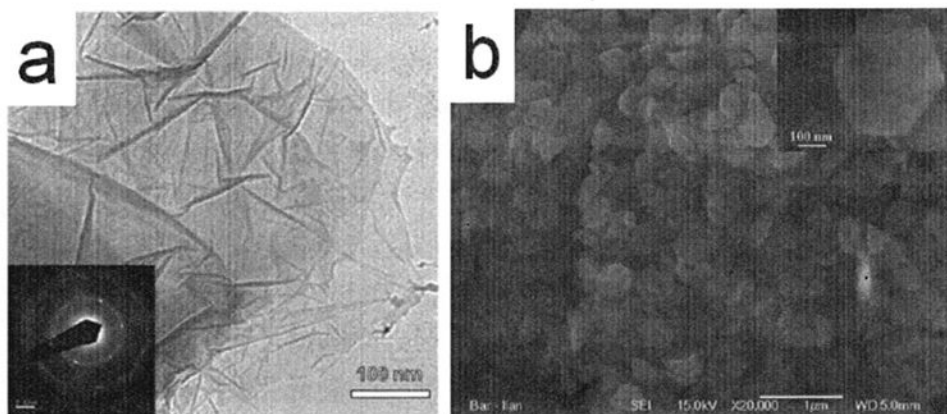


图 1.11 (a) 石墨烯 TEM 图片及对应的 SEAD 图片 [81]; (b) ZnO 纳米片的 SEM 图片, 插图为六角形 ZnO 纳米片的 TEM 图片 [82]。

### 1.3.4 化学气相沉积法

化学气相沉积法 (Chemical vapor deposition, CVD) 属于化学反应过程, 气体分子在基板表面通过一定的化学反应过程转变成纯度高且具有良好性能的固态纳米材料 [32], 较常见于 2D 纳米材料的制备。典型的 CVD 制备过程是将一种或多种反应前驱物的气体 (通常需要在载体气体中稀释) 在室温下通入反应室内, 然后将接收基板置于反应前驱物的气体氛围中, 在一定条件下, 反应前驱物的气体分子被接收基板的表面吸附并沉积下来然后发生化学反应生成 2D 纳米材料 (如图 1.12 所示)。反应过程中产生的副产物大多会随着气流被带走, 而不会留在反应室中, 因此保证了目标产物的纯度。一般情况下, CVD 过程可以总结为以下五个步骤 [32]:

- 将反应前驱物的气体与载体气体 (同时也是稀释气体) 混合后通过流量控制器以恒定的流量将混合气体通入反应室中;
- 反应前驱物的气体分子向接收基板的表面移动;
- 反应前驱物的气体分子被接收基板的表面吸附, 进而在基板表面沉积下来;
- 反应前驱物的气体分子在接收基板的表面发生化学反应, 生成目标 2D 纳米材料;
- 气态反应产物解吸附, 被气流带出反应室。

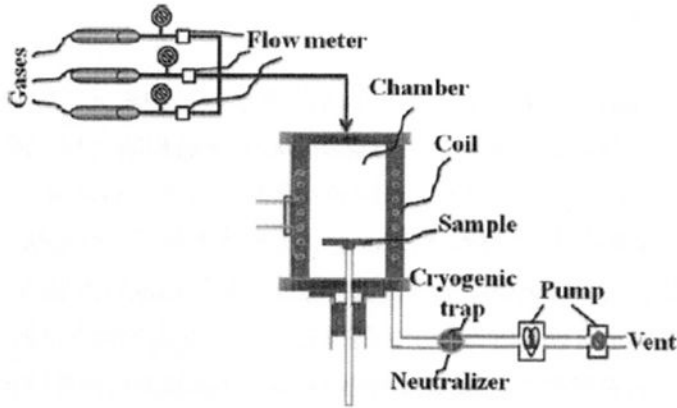


图1.12 化学气相沉积法反应装置示意图 [32]

化学气相沉积法种类繁多, 实现手段多样, 常压化学气相沉积(APCVD)、低压化学气相沉积(LPCVD)、等离子体辅助化学气相沉积(PACVD)和激光化学气相沉积(LCVD)等都是化学气相沉积法中比较有代表性的方法。化学气相沉积法制备2D纳米材料速度快纯度高, 但是由于操作温度高, 一般主要用于无机2D纳米材料的制备过程。Gao等 [83] 采用化学气相沉积法仅需要一步便可以制备大量的尺寸分布均匀的氮化硼(BN)纳米片(如图1.13a), 实验过程无须模板和结构导向剂的存在, 并且通过控制实验温度等条件可以轻松实现对BN纳米片厚度的调控。Qin等 [84] 采用微波等离子体化学气相沉积法(MPCVD)制备出只有数个原子厚度的硼碳氮(BCN)纳米片(如图1.13b)。Ye等 [85] 通过化学气相沉积法在镉富集条件下制备出高纯度单晶n-型硫化镉(CdS)纳米片(如图1.13c), 并基于该纳米片首次制备出单片CdS纳米片的纳米薄膜晶体管。

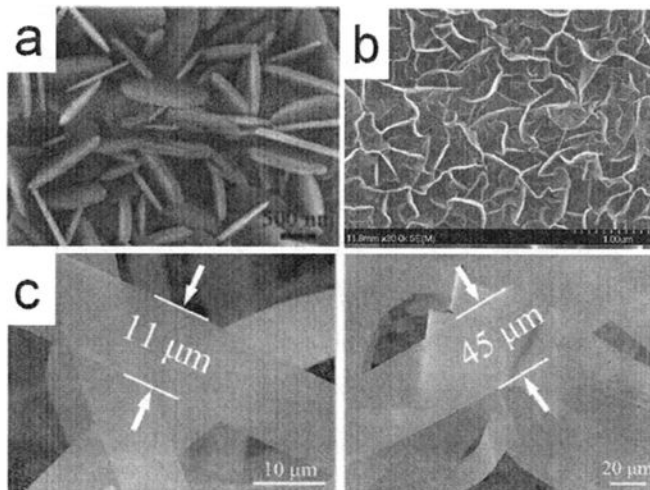


图1.13 (a) BN纳米片的SEM图片 [83]; (b) BCN纳米片的SEM图片 [84]; (c) 不同尺寸CdS纳米片的SEM图片 [85]。

### 1.3.5 自组装法

自组装(Self-assembly)是指混乱体系内部的基本结构单元在没有外部干预的情况下,通过自身之间的相互作用力自发形成有序结构的过程[86-88]。自组装是一个非常广泛的定义,因为其研究和实践横跨许多学科领域,同时涉及到不同的尺度和诸多的作用力[87, 88]。小至几个纳米甚至几个埃的小分子之间可以通过分子间作用力如范德华力、氢键、静电作用等形成自组装结构,而在浩瀚宇宙的星球之间也可以通过万有引力等进行自组装形成各种不同的星系[87]。公元前400年前,古希腊哲学家德莫克利特(Democritus)就提出想象宇宙中所有的物体都是由极其微小的单元聚集在一起构成的,无论是人类生活的地球,还是广漠的宇宙星河[89]。其后两千年的法国哲学家笛卡尔(Descartes)也设想整个宇宙是由众多微小物体从混沌状态根据一定的自然法则组装在一起形成的一个巨大的有序体[89]。德莫克利特和笛卡尔的设想可以被认为是自组装出现的最早形式:系统内部处于无序状态的组成部分在没有外界干预的情况下自发地形成一个有序的系统[89]。人类真正认识并利用自组装是从近代开始的。1935年,Langmuir和Blodgett观察到两亲性分子可以在液体或固体表面形成紧密排列的单分子层[90], Bigelow等在1946年发现长链的烷基胺可以在金属铂表面形成致密的单分子层[91],但是他们在解释单分子层的形成时并未明确提及自组装一词。1983年, Nuzzo和Allara观察到烷基二硫化物可以在金表面通过化学吸附形成致密单分子层,他们把这层单分子层称为Self-assembly monolayer(SAM)[92],自组装(Self-assembly)一词正式出现在人类的历史当中。

一般来说,自组装通常发生在液相内部、液体表面或光滑的固体表面上,基本单元可以在其上自由的移动从而相互接触,通过相互作用力逐渐聚集在一起达到平衡态形成具规整结构的聚集体。根据基本单元与外部环境的能量交换情况可以将自组装分为两类,如图1.14[87]:

- **静态自组装(Static self-assembly):** 静态自组装是研究最为广泛的自组装形式。在静态自组装过程中可能会消耗能量(例如搅拌等),但是有序结构一旦形成便稳定下来,不需要消耗额外的能量来维持形成的有序结构。分子晶体的形成、蛋白质的折叠和堆砌等都是通过分子的静态自组装实现的。

- **动态自组装(Dynamic self-assembly):** 动态自组装是比较复杂的自组装形式。在动态自组装过程中,形成的有序结构无法达到稳定状态,需要消耗额外的能量来维持有序结构的存在,如活性生物体(细胞等)的自组装。

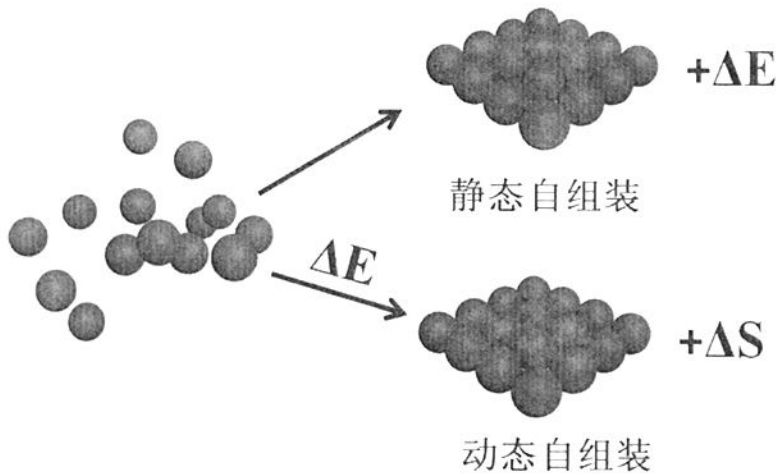


图1.14 静态自组装和动态自组装的图形示意图。

自组装法在纳米材料制备方面占有非常重要的地位，研究范围已从天然分子如蛋白质等扩展到人工合成分子，研究材料也越来越多样化，从金属材料到无机材料，从有机小分子到聚合物材料等等。在 2D 纳米材料的制备方面，自组装法更是扮演着极其重要的角色，因为自组装法是自下而上通过分子尺度的组装来制备 2D 纳米材料的，可以轻易地实现对 2D 纳米材料形貌、尺寸等方面的控制。Sasaki 等 [93] 采用油/水界面自组装法制备出具有规整矩形形貌的  $\text{Eu}(\text{OH})_{2.5}\text{Cl}_{0.5}\cdot 0.9\text{H}_2\text{O}$  单层纳米膜(图 1.15)，通过油/水界面自组装法制备的  $\text{Eu}(\text{OH})_{2.5}\text{Cl}_{0.5}\cdot 0.9\text{H}_2\text{O}$  二维纳米材料较高的面积覆盖率和更为光滑的表面。胡文平等 [94] 基于自行设计合成的 HTEB 分子，采用溶液浇铸自组装法制备出微米级的单分子层 2D 纳米薄膜(图 1.16a)，通过控制浇铸次数可以轻易实现对该分子 2D 纳米薄膜厚度的调控(图 1.16b-d)。该法制备的 HTEB 单分子层 2D 纳米薄膜具有非常完美的晶格，其迁移率为  $0.3\text{-}1.0\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，可媲美于无定形硅晶体管，可以作为有机场效应晶体管的理想材料。

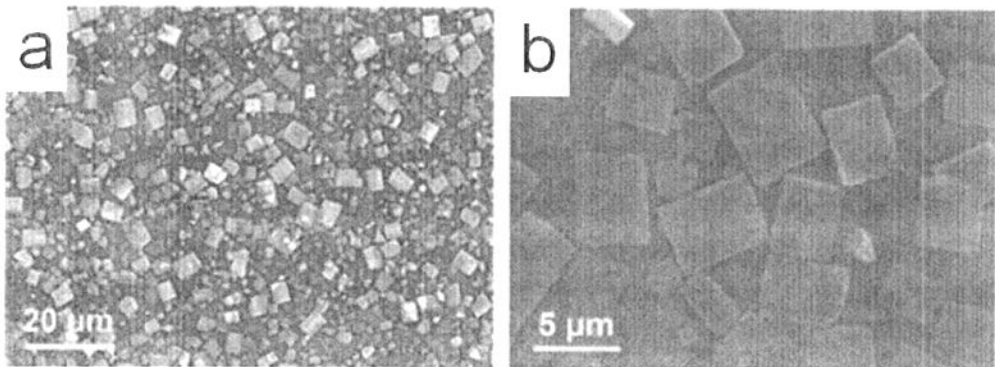


图 1.15 不同放大倍数下的  $\text{Eu}(\text{OH})_{2.5}\text{Cl}_{0.5}\cdot 0.9\text{H}_2\text{O}$  纳米膜 SEM 图片 [93]。

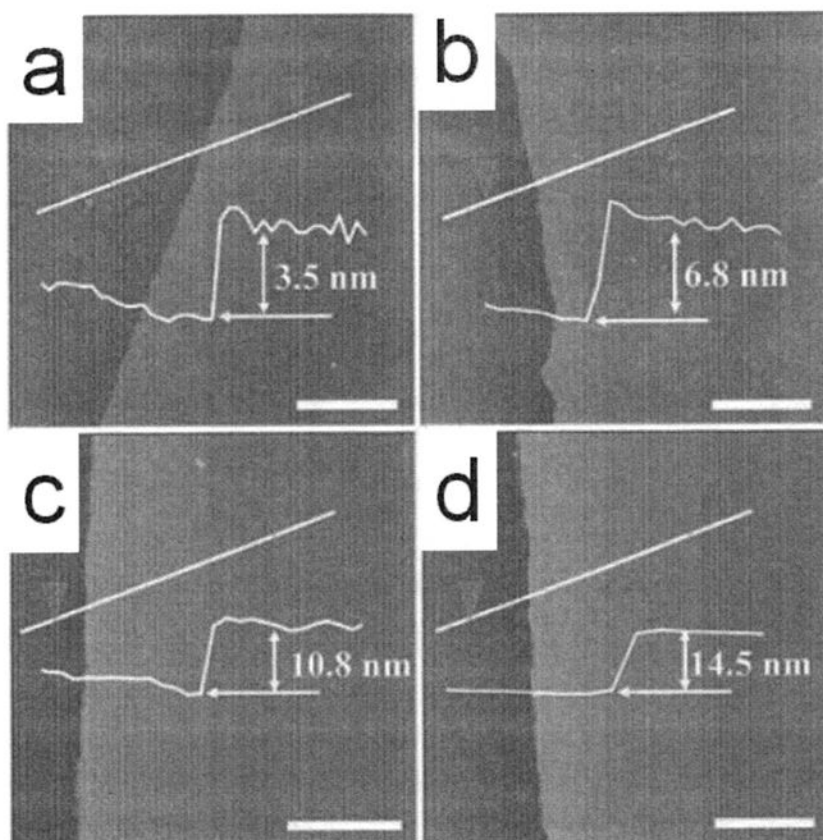


图 1.16 不同厚度的 HTEB 纳米膜 AFM 图片(比例尺为  $2.5\ \mu\text{m}$ ) [94]。

### 1.3.6 层状材料溶液剥离法

2D 纳米材料因为其独特的形貌和性能以及在催化、光电器件、能源等领域表现出广阔的应用前景而倍受关注，科学工作者对 2D 纳米材料展开了大量的研究，并由此发展出诸多的 2D 纳米材料制备方法，但是如何大量、快速、高效的制备 2D 纳米材料仍然是一个难题。溶液剥离法的出现为解决这一难题提供了新的方法和思路。溶液剥离法是一种自上而下的方法，它是基于具有层板结构的三维层状材料，在特定的溶剂或溶液中，通过一定的条件如超声、加热、离子交换等使溶剂或溶质分子进行三维层状材料的层板之间，使得层板相互分离最终剥离成单层或多层的 2D 纳米材料 [95]。溶液剥离法制备 2D 纳米材料快速高效，并且三维层状材料的某些性能会在剥离的 2D 纳米材料中得到加强，比如导电性 [96]、光磁效应 [97]、光催化活性 [98] 等。近年采用溶液剥离法制备 2D 纳米材料备受瞩目，已有众多的三维层状材料被成功剥离成相应的 2D 纳米材料。Hernandez 等 [99] 采用溶液剥离法将石墨粉末分散在 N-甲基吡咯烷酮中制备出高品质的单层非氧化石墨烯(图 1.17a)，这种方法具有良好的

可扩展性可以用来大量制备高品质的石墨烯。Coleman 等 [100] 基于多种层状材料, 如过渡金属二硫化物、过渡金属氧化物等, 采用溶液剥离法制备出相应的 2D 纳米材料, 如图 1.17b-d 所示。此外, 他们还实现了  $\text{MoSe}_2$ 、 $\text{MoTe}_2$ 、 $\text{TaSe}_2$ 、 $\text{NbSe}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  等层状材料的剥离, 这充分证明了剥离法具有很强的通用性。

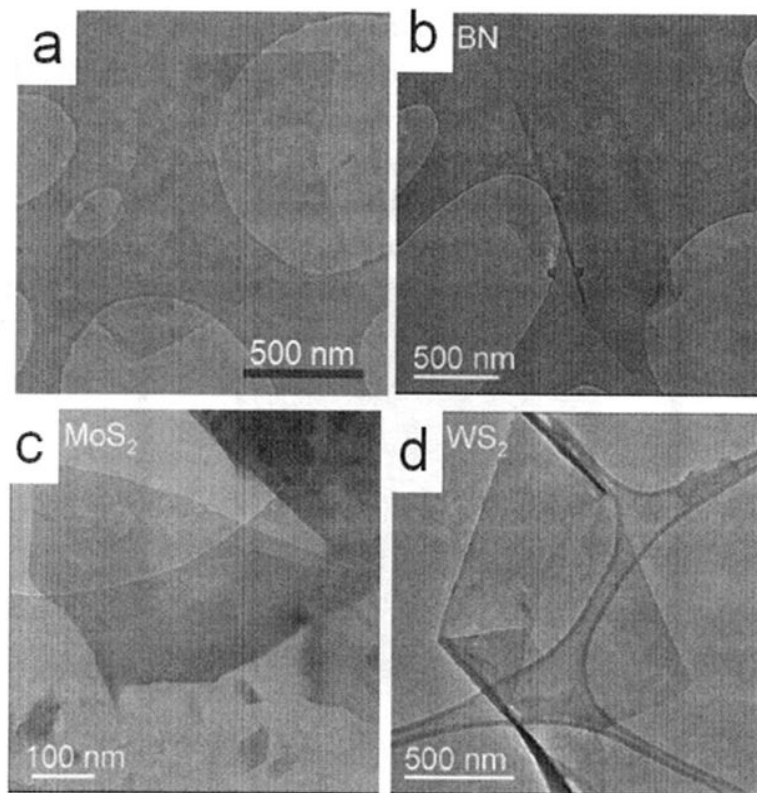


图 1.17 石墨烯 [99] (a)、BN(b)、 $\text{MoS}_2$ (c)和  $\text{WS}_2$ (d)纳米膜的 TEM 图片 [100]。

## 1.4 2D 纳米材料的应用

### 1.4.1 燃料电池

燃料电池 (Fuel cell) 是一种电化学能源装置, 可以连续高效地将燃料的化学能量直接转化成电能, 这种转换过程不需要燃烧过程的参与, 因此对环境产生的污染比较小。燃料电池一般包括三个装成部分: 燃料电极(正极)、氧化剂电极(负极), 正负极之间是作为电解质的固体质子传导膜, 图 1.18 所示的是主动式甲醇燃料电池示意图。尽管近年来燃料电池随着科学技术的进步而迅速发展, 但是大规模商业化应用燃料电池仍然有许多问题需要解决。其中一个最要的难题就是如何提高催化剂的使用寿命和催化效率, 使催化剂在燃料电池中能够长

时间高效率的稳定工作。比如铂电极在工作中容易 CO 中毒导致催化活性大大降低，这些问题严重阻碍了燃料电池的应用。因此，发展价格低廉、长寿高效的催化剂成为解决这一难题的关键所在。众所周知，催化剂的催化活性与催化剂颗粒的大小和催化剂载体有很强的依赖关系，因此可以通过以下两个方法来提高催化剂的催化活性：(1)、将催化剂制成具有高表面积的纳米材料，以此来做为燃料电池的催化剂；(2)、使用一些高表面积的纳米材料做为催化剂颗粒的载体 [32]。

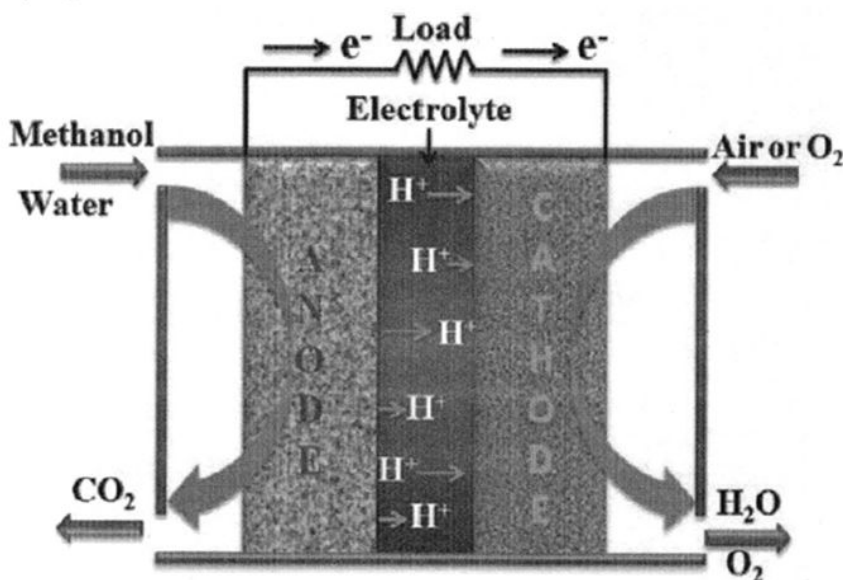


图 1.18 主动式甲醇燃料电池示意图 [32]。

2D 纳米材料如纳米盘、纳米膜等不仅具有超高的比表面积，同时还具有非常优异的导热导电及稳定性，利用 2D 纳米材料作为催化剂纳米颗粒的载体来提高电子转移效率为设计制备新一代的燃料电池催化剂提供了新的空间 [101, 102]。Huang 等 [103] 以石墨烯为载体搭载铂纳米颗粒制备出石墨烯/铂 (GNP/Pt) 复合催化剂，该催化剂具有相当高的催化活性。图 1.18a 所示的是 Vulcan (XC-72/Pt)、氧化石墨烯/铂 (RGO/Pt) 和 GNP/Pt 催化剂在 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中以 20 mVs<sup>-1</sup> 速度扫描得到的 CV 图。根据此图可以算出这三种催化剂的电化学活性表面积分别为 33.7 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> (XC-72/Pt)、53.6 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> (RGO/Pt) 及 63.0 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> (GNP/Pt)，可以看出在 Pt 含量相同的情况下，GNP/Pt 的电化学活性表面积高于 RGO/Pt，而几乎是 XC-72/Pt 的两倍。这是因为 Pt 纳米颗粒在石墨烯表面可以高度分散不聚集，并且石墨烯的表面缺陷比氧化石墨烯少，因而导电率更高。这同样可以说明为什么在测试这三种催化剂对甲醇氧化的电化学实验中，GNP/Pt 的正向氧化峰电流密度要高于其他两种(图 1.19b)。Li 等 [101] 在钢锡



氧化物涂层的玻璃基板上制备出金纳米棱柱的致密膜，将少量铂或钯沉积到金纳米棱柱薄膜上，研究铂或钯的催化性能。他们发现将铂负载到金纳米棱柱薄膜上后，其甲醇氧化的催化活性相对于商用铂基催化剂大大提高，并且抗 CO 毒性也有很大改善。Larsen 等 [104] 基于银纳米片采用伽伐尼置换法 (Galvanic displacement) 制备出具有多孔形貌和多晶组成的铂纳米片，以其作为燃料电池的催化剂，其催化效果远远高于铂黑和圆柱形铂纳米管。

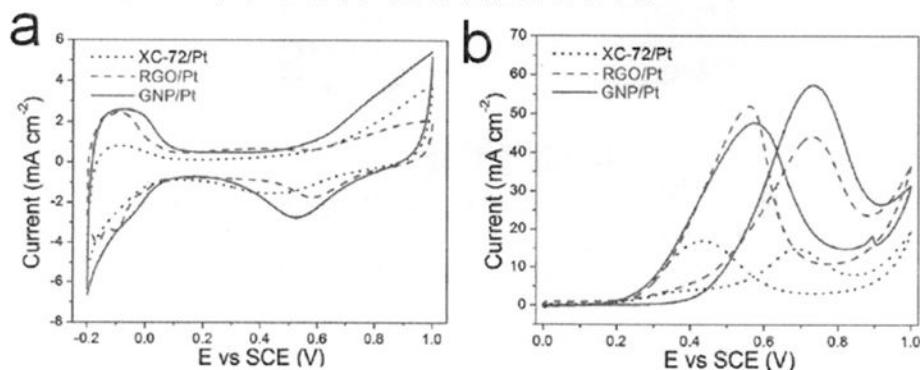


图 1.19 (a): XC-72/Pt、RGO/Pt 和 GNP/Pt 在 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中以  $20 \text{ mVs}^{-1}$  速度扫描得到的 CV 图; (b) XC-72/Pt、RGO/Pt 和 GNP/Pt 在 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和 2M 甲醇混合溶液中以  $20 \text{ mVs}^{-1}$  速度扫描得到的 CV 图 [103]。

#### 1.4.2 锂离子电池

锂离子电池是可以进充电循环使用的电池，一般包括三个重要组成部分：正极、负极和电解质，其充放电是依靠锂离子在正、负极之间的往来移动实现的，主要工作原理如图 1.20 所示 [32]。充电时，锂离子从正极材料中脱嵌，经过电解质嵌入到负极材料中；而放电时，锂离子又会从负极材料中脱嵌而重新嵌入到正极材料中。相对于其他普通电池来说锂离子电池有着突出的优点：(1)、更高的能量和功率容量；(2)、高充电速率；(3)、寿命长，循环稳定性高 [32]。此外，锂离子电池使用过程中不会对环境造成污染，是一种非常有应用前途的清洁能量存储设备 [105, 106]。近年来，锂离子电池渐渐在人们的日常生活当中普及，广泛应用于汽车工业如混合动力电动汽车、便携式移动设备如手机、笔记本电脑等。尽管锂离子电池已经在日常生活当中普及开来，但是当前锂离子电池电极和电解质材料的开发落后于人们对锂离子电池性能的高要求，正慢慢成为高性能锂离子电池发展的瓶颈 [107]，要解决这一难题需要寻找更为合适的电极或电解质材料。近年来，纳米材料在物理、化学等方面表出的独特性能吸引了科学工作者的极大兴趣，其中不乏锂离子电池行业的研究学者，纳米材料正慢慢成为锂离子电池研究领域的新宠。



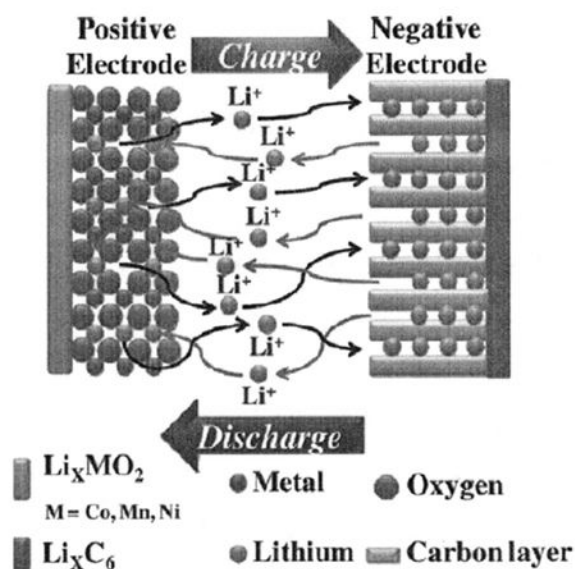


图 1.20 锂离子电池工作原理示意图 [32]。

2D 纳米材料比 0D 和 1D 纳米材料有着更高的表面积、比表面积和结构稳定性，其独特的平板结构更有利于锂离子的快速扩散，因此在作为锂离子电池材料的纳米材料当中，2D 纳米材料有着更为显著的优势 [32]。Choi 等 [108] 在熔融的石蜡中合成出橄榄石结构的多孔  $\text{LiMnO}_4$  纳米片，用其作为锂离子电池的阴极并进行测试，结果显示  $\text{LiMnO}_4$  纳米片在作为阴极材料使用时可以稳定循环充放电 50 次以上，而不会带来电容量的明显下降，是一种非常有应用潜力的阴极材料。Qin 等 [109] 采用溶液热法合成出不同形貌的单分散薄、厚  $\text{LiMnO}_4$  纳米片和纳米棒，以其作为锂离子电池的阴极并进行电化学测试，如图 1.21 所示。由图可知，这三种材料的起始放电平台相同，放电速率为 0.05 C 时，薄、厚  $\text{LiMnO}_4$  纳米片和纳米棒的比容量分别为 158、134 和 88  $\text{mAhg}^{-1}$ ；放电速率为 0.5 C 时，薄、厚  $\text{LiMnO}_4$  纳米片和纳米棒的比容量分别为 92、66 和 38  $\text{mAhg}^{-1}$ ；放电速率为 2 C 时，薄、厚  $\text{LiMnO}_4$  纳米片和纳米棒的比容量分别为 50、38 和 21  $\text{mAhg}^{-1}$ 。可以看出在这三种阴极材料中薄  $\text{LiMnO}_4$  纳米片充放电性能是最好的，这是因为薄  $\text{LiMnO}_4$  纳米片  $b$  轴方向的厚度较其他两种材料薄，这种结构更有利于锂离子的扩散。Wei 等 [110] 通过晶体惯态调控 (Crystal habit-tuned) 合成出表面结构以 (010) 晶面为主的  $\text{Li}[\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.58}]\text{O}_2$  纳米片，其电化学活性表面积比普通方法制备的  $\text{Li}[\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$  纳米片高出 50 % 左右，非常有利于锂离子的传输，这赋予该材料很高的可逆比容量和优异的循环性能。放电速率为 6 C 时，其可逆比容量为 200  $\text{mAhg}^{-1}$ ，循环 50 次后仍然可以达到 186  $\text{mAhg}^{-1}$ ，是制备高倍率锂离子电池的优良阴极材料。

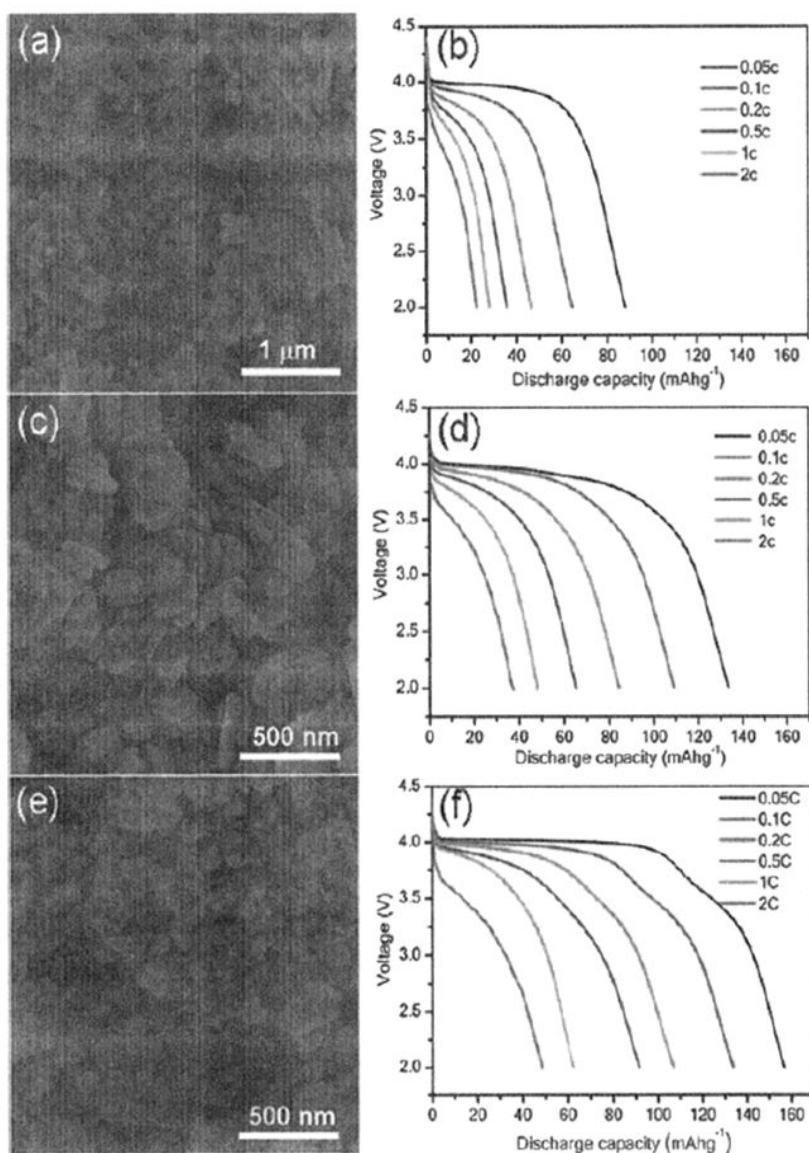


图 1.21 不同形貌  $\text{LiMnO}_4$  纳米颗粒的 SEM 图片及对应的放电曲线: (a、b)  $\text{LiMnO}_4$  纳米棒; (c、d) 厚  $\text{LiMnO}_4$  纳米片; (e、f) 薄  $\text{LiMnO}_4$  纳米片 [109]。

### 1.4.3 聚合物纳米复合材料

纳米复合材料(Nanocomposites)的概念是由 Roy 和 Kormarneni 等[1, 111, 112] 在 1984 年提出的,它是一种多相固体材料,其中至少有一个相态的空间尺度在纳米尺度范围内( $<100\text{ nm}$ ),是通过将纳米尺度的分散相均匀地分散在连续基质中得到的复合材料。

聚合物纳米复合材料(Polymer Nanocomposites)是将纳米材料作为填充物

分散在聚合物材料中形成的纳米复合材料。根据纳米填充物的种类可以将聚合物纳米复合材料分为三种：(1)、以 0D 纳米材料作为填充物形成的聚合物纳米复合材料，如纳米球、纳米团簇等；(2)、以 1D 纳米材料作为填充物形成的聚合物纳米复合材料，如碳纳米管等；(3)、以 2D 纳米材料作为填充物形成的聚合物纳米复合材料，如石墨烯，层状硅酸盐等 [1, 112]。相比于纯聚合物材料和普通的聚合物复合材料，聚合物纳米复合材料的机械、热学、光电、物化性能等都有很大的提升。1987 年，日本丰田中央研究所的 Okada 等 [113] 首次报道了粘土纳米片层材料对尼龙 6 的改性作用，仅向尼龙 6 中加入质量分数为 4 % 的粘土纳米片层材料便可以大幅度提升尼龙 6 的机械性能和热性能。这一工作引起了国际同行对 2D 纳米材料改性聚合物材料的广泛兴趣，许多 2D 纳米材料被用作纳米填料，制备出众多具有优良性能的聚合物纳米复合材料。

Liang 等 [114] 以氧化石墨烯(GO)作为纳米填充物，聚乙烯醇(PVA)为分散介质，采用简单的水溶液成膜法制备出 GO/PVA 纳米复合材料。经 GO 改性后，PVA 的机械性能大为改善，加入质量分数仅 7 % 的 GO，GO/PVA 纳米复合材料的拉伸强度较纯 PVA 增加了 76 %，而杨氏模量的增幅达到 63 %。Zhao 等 [115] 采用刮膜法制备 GO/PVA 纳米复合材料，当 GO 的体积分数达到 3 % 时，GO/PVA 纳米复合材料的拉伸强度较纯 PVA 增加了 150 %，而杨氏模量的增幅可达 10 倍(图 1.21)。Wang 等 [116] 采用真空抽滤自组装和原位自由基聚合反应合成出具有类珍珠母层状结构的 NIPAM/粘土纳米复合物水凝胶，测试发现纳米复合物水凝胶薄膜的力学性能大大增强，而透明度几乎没有受到粘土纳米片层的影响，这一实例为高性能湿化学材料的制备和应用提供了新的途径。Walther 等 [117] 采用刮膜法得到具有类珍珠母层状结构的粘土/PVA 纳米复合材料，研究发现粘土/PVA 纳米复合材料不仅力学性能较纯 PVA 有了大幅度提高，而且其气体阻隔性、光学半透明性和形状耐火性也比纯 PVA 更为优良。

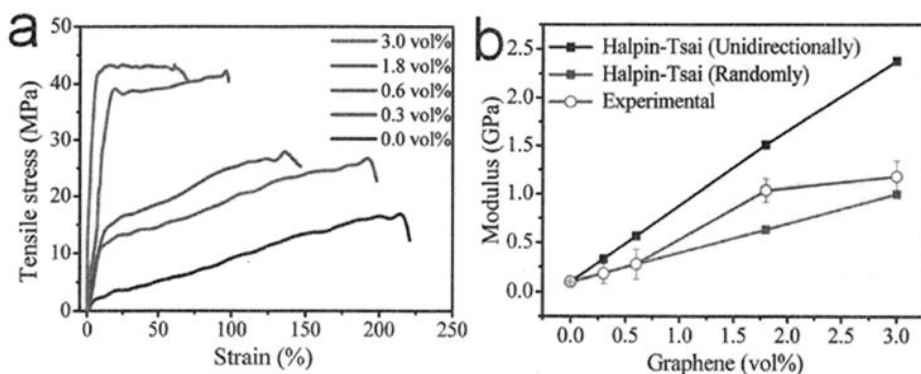


图 1.21 不同 GO 含量的 GO/PVA 纳米复合材料的应力-应变曲线和杨氏模量 [115]。

通过 2D 纳米材料对聚合物材料进行改性不仅可以提高聚合物材料的力学性能,改善聚合物材料的气体阻隔性和阻燃性等,还可以使聚合物材料获得一些新的功能。2D 纳米材料虽然没有特定的官能团,但是它在聚合物基质中可以达到纳米级水平的均匀分散,从而将自身的一些功能直接或间接的转嫁给聚合物基质,比如光电转换、抗菌杀菌、紫外光屏蔽等性能 [118-120]。比如石墨烯能够对细菌细胞产生很强的薄膜应力和氧化应激性,从而导致细胞膜的破坏引起细菌的死亡,是一种非常优良的抗菌杀菌材料,但是其对哺乳动物细胞产生的毒性却非常小 [121-124]。Santos [120] 等将石墨烯(G)分散在聚(N-乙炔基吡啶)(PVK)中制备出 PVK-G 纳米复合材料,其对大肠杆菌和枯草芽孢杆菌有很好的抗菌效果,而对胚胎成纤维细胞(NIH/3T3 fibroblast cell)却有非常好的相容性。进一步测试表明,PVA-G 纳米复合材料比单独石墨烯的抗菌效果要好得多。

#### 1.4.4 传感器件及光电器件

纳米材料的量子尺寸效应、高比表面积及高活性等特点使得纳米材料成为传感器件和光电器件制造业中最有前途的材料 [1], 2D 纳米材料不同于其他种类纳米材料的片层状结构更是赋予其特殊的生化、光电等性能。近年来, 2D 纳米材料在传感器件和光电器件中的应用引起科学工作者的广泛兴趣,许多基于 2D 纳米材料的新型光电、传感器件被制备出来。

氧化锌(ZnO)是 II-VI 族中非常重要的 n-型宽禁带半导体材料,禁带宽度为 3.37 eV,束缚激子结合能可高达 60 meV,电阻率可以控制在  $10^{-3}$  到  $10^5 \Omega\cdot\text{cm}$  之间 [125-127]。ZnO 良好的光电性能引起了科学界和工业界的广泛关注,被广泛应用于制造化学传感器件、光催化剂、染料敏化太阳能电池等 [128]。Jing 等 [129] 通过退火片层状锌华前驱体制备出多孔 ZnO 纳米片(如图 1.22a),以其作为气体传感器件,在较低温度下(150-250 °C)对氯苯气体有很高的气敏响应性,而在较高温度下对乙醇气体有很高的气敏响应性(250-450 °C),如图 1.22b 所示。Julia 等 [130] 采用化学浴沉积法制备出对乙醇气体有良好气敏响应性能的 ZnO 纳米薄膜,在 250 °C 时,其对乙醇气体的敏感度分别为 62.45 % (300 ppm) 和 69 % (600 ppm)。合肥智能机械研究所 Liu 等 [131] 通过退火 ZnS(en)<sub>0.5</sub> 复合物前驱体得到单晶多孔 ZnO 纳米片,以其作为气敏元件用以制备室内空气污染探测器。测试表明,该单晶多孔 ZnO 纳米片气体传感器不仅具有气敏响应性高、响应时间短等特点,同时还具有回复时间短及长期使用稳定性等优点,是一种非常有前途的空气污染探测气敏元件。

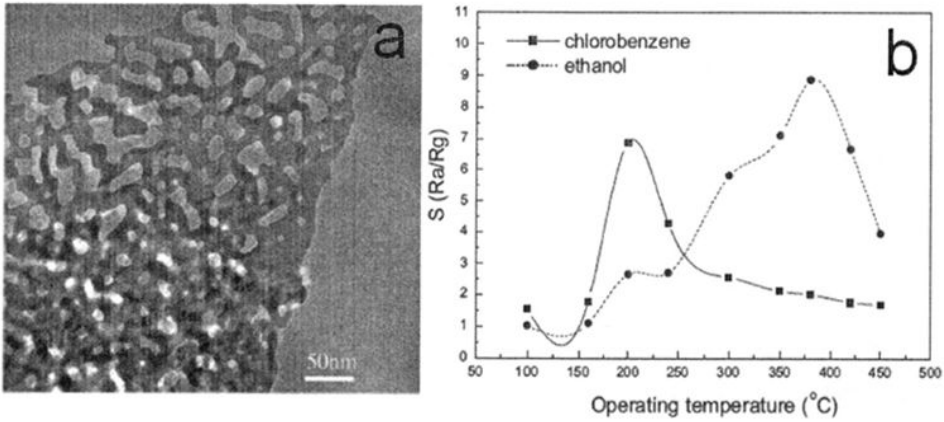


图 1.22 (a) 多孔 ZnO 纳米片的 TEM 图片; (b) 不同温度下多孔 ZnO 纳米片对 100 ppm 氯苯和乙醇的气敏响应 [129]。

在生物传感器等生物医学领域, 金纳米材料得到了广泛的研究和应用, 这是因为金纳米颗粒不仅具有良好的生物相容性、无毒性及高催化活性, 还可以为生物分子提供友好的生物环境, 是制作生物传感器的理想材料[132-134]。Seo 等 [135] 采用电化学沉积法制备出氰金复合物纳米片层, 其表面结构主要为 Au(110) 和 Au(100) 晶面, 这种结构的氰金纳米片层对于氧还原和葡萄糖氧化有很高的电催化活性, 是一种很具有应用价值的电学生物传感器材料。Zhang 等 [136] 在室温下于水溶液中以单宁酸还原氯金酸合成出具有三角形或六边形的金纳米片, 其对过氧化氢( $H_2O_2$ ) 的氧化和还原有非常显著的催化效果。将葡萄糖氧化酶固定在玻碳表面的壳聚糖-金纳米片复合薄膜上制成葡萄糖生物传感器, 并用以探测缓冲液和人类血清中的葡萄糖。该传感器在上述实验中表现出非常优良的葡萄糖响应性, 并在生物实体葡萄糖检测中有很大的潜在应用价值。

在光电器件的研究应用中, 2D 纳米材料也同样备受关注 [32]。Hosono 等 [128] 通过热分解碱式碳酸锌纳米片层得到在基板表面直立的多孔 ZnO 纳米片, 由其排列构成的纳米薄膜具有较高的光电转换效率(3.9%), 可以作为染料敏化太阳能电池的电极材料。Li 等 [137] 同样采用热分解碱式碳酸锌纳米片层的方法得到 ZnO 纳米片, 并用其制成光电极, 在  $100 \text{ mWcm}^{-2}$  的光照强度下, ZnO 纳米片基光电极的光电转换效率可达 6.06%, 远高于 ZnO 纳米颗粒基光电极的光电转换效率(2.92%)。2011 年, 美国 IBM 总部研究所 Lin 等 [138] 在国际著名期刊《Science》上报了晶圆级(Wafer-scale)石墨烯集成电路的制备, 其可以作为宽带射频混合器, 频率可达 10 千兆赫。该集成电路还表现出极为优良的热稳定性, 即温度依赖性非常小, 温度从 300 K 变化到 400 K, 其变换损耗不足 1 dB。

此外,近年来有机二维纳米材料在光电子器件等领域的应用中也逐渐崭露头角,其在大面积柔性光电器件制备中的应用引起了科学工作者的广泛研究 [139-142]。胡文平教授等 [93] 基于自行合成的 HTEB 有机小分子,通过自组装方法制备出微米级尺寸的二维纳米晶体薄膜,用其作为半导体材料制成有机场效应晶体管(OFET),其迁移率为  $0.3\text{-}1.0\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,可媲美于无定形硅晶体管。它不仅具有良好的可裁剪性、无膜厚依赖性,而且具有非常优良的环境稳定性,暴露在空气中 300 天后,其迁移率仍然保持在较高水平(图 1.23)。Defaux 等 [143] 合成出七聚噻吩线型分子,用 2-辛基十二烷基来取代七聚噻吩  $\alpha$  和  $\omega$  位置的氢,得到具有良好溶解性的  $\alpha,\omega$ -取代七聚噻吩,通过溶液旋涂法制备出该分子的单分子层纳米膜。该纳米膜具有很高的迁移率和通断电流调制性能,可以用来制备单分子层场效应晶体管。

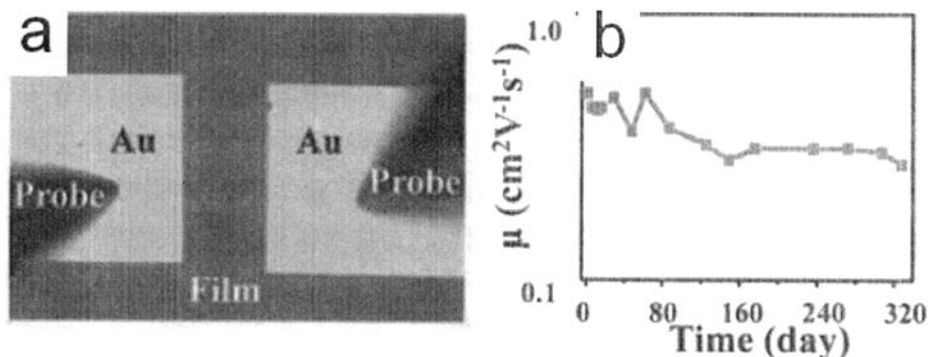


图 1.23 (a) HTEB 有机场效应晶体管的 SEM 图片; (b) HTEB 有机场效应晶体管的长期稳定性测试结果 [93]。

## 1.5 论文的选题意义和研究内容

### 1.5.1 论文的选题意义

2D 纳米材料是纳米材料家族中一个非常重要的分支,由于其独特的片状结构以及特殊的表面效应、量子效应和电子传输特性,使得 2D 纳米材料在催化、能源、信息存储、光电器件等领域表现出广阔的应用前景并受到人们的广泛关注。经过多年的研究,科学工作者们发展出众多的 2D 纳米材料制备方法,并广泛应用于 2D 纳米材料的制备和相关器件的制造当中。然而这些制备方法大多都是基于无机或金属 2D 纳米材料的研究而发展起来的。相对于金属和无机 2D 纳米材料来说,有机 2D 纳米材料的制备方法显得十分匮乏。这是因为有机分子之间的作用力多为范德华力和氢键作用力等,相对于金属和无机分子之间的金属键和共价键,这些作用力要弱很多。因此,很多用于制备金属或无机 2D 纳

米材料的方法都无法应用于有机 2D 纳米材料的制备。迄今为止，自组装法仍然是制备有机 2D 纳米材料的主要方法，其他制备方法的报道并不多见。

然而正是由于有机分子之间的弱作用力，使得有机 2D 纳米材料表现出许多与金属和无机 2D 纳米材料不同的性质，如柔性好易裁剪、可低温加工、无晶粒间界(Grain boundaries)、电荷陷阱浓度(Concentration of charge traps)低等 [144-147]。这使得有机 2D 纳米材料在新型光电器件、纳米复合材料等领域有着非常重要的潜在用途。但是，由于受到制备方法的制约，有机 2D 纳米材料及应用的相关研究多停留在实验室阶段。因此研究发展新的有机 2D 纳米材料的制备方法、并探索其应用有着重要的理论和实践意义。

### 1.5.2 论文的研究内容

基于上述难题，本文设计合成了 Sn 和 SnF 两个系列的对苯甲酰胺低聚物线型分子，通过调控分子链重复单元的数目以及分子链端基的性质实现对分子间作用力的调控。以它们为目标分子，通过重结晶的方法制备出多种有机层状材料，并对其在去离子水中的分散情况作了简单的探索，根据有机层状材料在水中的分散状态，选取了 S6 分子的层状材料作为模型体系进行深入的研究。本论文的主要研究内容如下：

1、通过溶液可控缩聚的方法分步合成出 Sn 和 SnF 两个系列的对苯甲酰胺低聚物线型分子，采用质谱及核磁共振对合成的各个分子进行表征解析。通过重结晶的方法得到各个线型分子的层状材料，采用小角 X 射线散射对层状材料的聚集态结构进行了表征分析，确认层状结构的存在，并尝试用去离子水对层状材料进行剥离。

2、选取在水中分散状态最好的 S6 分子，通过重结晶的方法制备出具有良好片层取向结构的有机层状材料，采用去离子水对 S6 层状材料进行膨胀，并通过小角/广角 X 射线散射联用检测方法跟踪膨胀过程中层状结构和片层内晶体结构的变化。结果表明，通过与 S6 分子链端基之间的氢键相互作用，水分子可以轻易进入 S6 层状材料片层之间的空隙，但是水分子的进入并不会破坏片层内部的晶体结构。在室温下，通过水份挥发的方法可以使水分子从膨胀的 S6 层状材料片层间的空隙中逸出，水分子的逃逸过程同样不会破坏片层内部的晶体结构，从而使 S6 层状材料从膨胀状态回复到初始状态。

3、基于对 S6 层状材料膨胀过程的研究，发现在与水接触的时候，水分子可以轻易的进出 S6 层状材料的片层之间，而片层内部的晶体结构却不会因为水分子的进出而受到破坏。由此我们受到启发，如果把 S6 层状材料分散在大量的水中，S6 层状材料会不会被水分子无限膨胀，最终形成 S6 的纳米片层？通过

将 S6 层状材料简单的分散在去离子水中，检测发现了 S6 纳米片层的存在，通过实验证明 S6 纳米片层来自于 S6 层状材料的剥离，而非 S6 分子的溶解-再组装，同时根据实验结果提出了 S6 分子在片层内部的排列模型。这一结果首次实现了通过剥离法制备有机纳米片层材料，证明了剥离法制备有机二维纳米材料的可能性，为大量快速制备有机二维纳米材料提供了新的途径。

4、以 S6 层状材料剥离得到的纳米片层为填充物，水溶性高分子材料聚乙烯醇(PVA)为基质，通过简单的水溶液混合的方法将 S6 纳米片层均匀地分散在 PVA 中，经过溶剂挥发制备出 S6/PVA 纳米复合材料。采用热分析仪器和自制的微型拉伸装置对 S6/PVA 纳米复合材料的热稳定性和力学性能进行表征分析。结果发现，经 S6 纳米片层改性后，PVA 的热稳定性和力学性能均有很大提高。

根据以上实验工作，本论文的主要创新点如下：

1、基于对苯甲酰胺低聚物分子，设计合成了两种不同系列的线型分子，通过调控分子链重复单元的数目以及分子链端基的性质实现对分子间作用力的调控，通过简单重结晶的办法可以大量制备有机层状材料；

2、通过溶液重结晶的方法制备出具有良好片层取向结构的 S6 层状材料，以其为模型体系，采用小角/广角 X 射线散射联用检测方法研究了层状结构和片层内晶体结构在吸水膨胀和脱水回复过程中的变化，根据实验结果提出了膨胀及回复过程可能存在的机理。研究表明，通过控制 S6 层状材料水分子的吸入和逸出可以轻易实现对片层间距的调控，并且不会引起层内晶体结构的变化。该结果说明通过对有机分子间作用力的大小和性质的调控可以实现有机层状材料片层之间的膨胀分离，并且不会破坏片层内部的晶体结构，暗示了有机二维纳米材料通过剥离法制备的可能性。

3、通过将 S6 层状材料简单的分散在去离子水中，得到了 S6 纳米片层，经实验证明 S6 纳米片层来自于 S6 层状材料的剥离，而不是通过 S6 分子的溶解-再组装过程得到的。根据实验结果提出了 S6 分子在片层内部的排列模型。S6 层状材料成功剥离使有机二维纳米材料的制备摆脱了对模板的依赖，为快速大量制备有机二维纳米材料提供了新的途径。



## 参考文献

- [1] 李晓俊, 刘丰, 刘小兰主编. 2006. 纳米材料的制备及应用研究[M]. 第1版. 山东: 山东大学出版社.
- [2] 克莱邦德 KJ 主编. 2004. 纳米材料化学[M]. 陈建峰, 邵磊, 刘晓林等译. 北京: 化学工业出版社.
- [3] Bréchnignac C, Houdy P, Lahmani M. 2007. Nanomaterials and Nanochemistry[M]. German: Spriger-Verlag Berlin Heidelberg.
- [4] [http://www.gitam.edu/eresource/nano/nanotechnology/nano\\_materials.htm](http://www.gitam.edu/eresource/nano/nanotechnology/nano_materials.htm).
- [5] Water P, Welcomme W, Hallegot P, et al. 2006. Early use of PbS Nanotechnology for an ancient hair dyeing formula[J]. Nano Lett., 6: 2215-2219.
- [6] Tolochko NK. History of nanotechnology-Nanoscience and Nanotechnologies.
- [7] Atwater HA. 2007. The Promise of Plasmonics[J]. Scientific American, 296: 56-63.
- [8] 翟华峰, 李建保, 黄勇. 2001. 纳米材料和纳米科技的进展、应用及产业化现状[J]. 材料工程, 11: 43-48.
- [9] 张立德, 牟季美主编. 2001. 纳米材料和纳米结构[M]. 第1版. 北京: 科学出版社.
- [10] Taniguchi N. 1974. On the basic concept of nano-technology. Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Japan Society of Precision Engineering.
- [11] Drexler E. 1986. Engines Creation: The Coming Era of Nanotechnology[M]. USA: Doubleday.
- [12] Tyagi M, Tomar M, Gupta V. 2013. NiO nanoparticl-based urea biosensor[J]. Biosens. Bioelectron., 41: 110-115.
- [13] Tao L, Zhang K, Sun YJ, et al. 2012. Anti-epithelial cell adhesion molecule monoclonal antibody conjugated fluorescent nanoparticle biosensor for sensitive detection of colon cancer cells[J]. Biosens. Bioelectron., 35: 186-192.
- [14] Wang Y, Knoll W, Dostalek J. 2012. Bacterial Pathogen Surface Plasmon Resonance Biosensor Advanced by Long Range Surface Plasmons and Magnetic Nanoparticle Assays[J]. Anal. Chem., 84: 8345-8350.
- [15] Zargoosh K, Chaichi M, Shamsipur M, et al. 2012. Highly sensitive glucose biosensor based on the effective immobilization of glucose oxidase/carbon-nanotube and gold nanoparticle in nafion film and peroxyoxalate chemiluminescence reaction of a new fluorophore[J]. Talanta, 93: 37-43.
- [16] Liu R, Li S, Yu X, et al. 2012. Facile Synthesis of

- Au-Nanoparticle/Polyoxometalate/Graphene Tricomponent Nanohybrids: An Enzyme-Free Electrochemical Biosensor for Hydrogen Peroxide[J]. *Small*, 8: 1398-1406.
- [17] Yang G, Wang Q, Miao C, et al. 2013. Enhanced photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells based on ZnO microrod array/TiO<sub>2</sub> nanoparticle hybrid films[J]. *J. Mater. Chem. A*, 1: 3112-3117.
- [18] Mukherjee S, Ramalingam B, Griggs L, et al. 2012. Ultrafine sputter-deposited Pt nanoparticles for triiodide reduction in dye-sensitized solar cells: impact of nanoparticle size, crystallinity and surface coverage on catalytic activity[J]. *Nanotechnology*, 23: 485405.
- [19] Bai Y, Yu H, Li Z, et al. 2012. In Situ Growth of a ZnO Nanowire Network within a TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Film for Enhanced Dye-Sensitized Solar Cell Performance[J]. *Adv. Mater.*, 24: 5850-5856.
- [20] Arar M, Pein A, Haas W, et al. 2012. Comprehensive Investigation of Silver Nanoparticle/Aluminum Electrodes for Copper Indium Sulfide/Polymer Hybrid Solar Cells[J]. *J. Phys. Chem. C*, 116: 19191-19196.
- [21] Cheng W-Y, Deka JR, Chiang Y-C, et al. 2012. One-Step, Surfactant-Free Hydrothermal Method for Syntheses of Mesoporous TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Aggregates and Their Applications in High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells[J]. *Chem. Mater.*, 24: 3255-3262.
- [22] Abazari R, Heshnatpour F, Balalaie S. 2013. Pt/Pd/Fe Trimetallic Nanoparticle Produced via Reverse Micelle Technique: Synthesis, Characterization, and Its Use as an Efficient Catalyst for Reductive Hydrodehalogenation of Aryl and Aliphatic Halides under Mild Conditions[J]. *ACS Catal.*, 3: 139-149.
- [23] Li Z-X, Xue W, Guan B-T, et al. 2013. A conceptual translation of homogeneous catalysis into heterogeneous catalysis: homogeneous-like heterogeneous gold nanoparticle catalyst induced by ceria supporter[J]. *Nanoscale*, 5: 1213-1220.
- [24] Wang HY, Lua AC. 2012. Development of Metallic Nickel Nanoparticle Catalyst for the Decomposition of Methane into Hydrogen and Carbon Nanofibers[J]. *J. Phys. Chem. C*, 116: 16765-26775.
- [25] Chen H, Wang D, Yu Y, et al. 2012. A Surfactant-Free Strategy for Synthesizing and Processing Intermetallic Platinum-Based Nanoparticle Catalysts[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 134: 18453-18459.
- [26] Wu T, Childers DJ, Gomez G, et al. 2012. General Method for Determination of the Surface Composition in Bimetallic Nanoparticle Catalysts from the L Edge X-ray Absorption Near-Edge Spectra[J]. *ACS Catal.*, 2: 2433-2443.
- [27] Yang H, Tyagi P, Kadam RS, et al. 2012. Hybrid Dendrimer Hydrogel/PLGA Nanoparticle

- Platform Sustains Drug Delivery for One Week and Antiglaucoma Effects for Four Days Following One-Time Topical Administration[J]. *ACS Nano*, 6:7595-7606.
- [28] Knežević NZ, Lin VSY. 2013. A magnetic mesoporous silica nanoparticle-based drug delivery system for photosensitive cooperative treatment of cancer with a mesopore-capping agent and mesopore-loaded drug[J]. *Nanoscale*, 5:1544-1551.
- [29] Sarparanta MP, Bimbo LM, Mäkilä EM, et al. 2012. The mucoadhesive and gastroretentive properties of hydrophobin-coated porous silicon nanoparticle oral drug delivery systems[J]. *Biomaterials*, 33: 3353-3362.
- [30] Tao Y, Han J, Ye C, et al. 2012. Reduction-responsive gold-nanoparticle-conjugated Pluronic micelles: an effective anti-cancer drug delivery system[J]. *J. Mater. Chem.*, 22: 18864-18871.
- [31] Zhang Y-Q, Wang Y-J, Wang H-Y, et al. 2011. Highly efficient processing of silk fibroin nanoparticle-L-asparaginase bioconjugates and their characterization as a drug delivery system[J]. *Soft Matter*, 7: 9728-9736.
- [32] Tiwari JN, Tiwari RN, Kim KS. 2012. Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices[J]. *Process in Materials Science*, 57: 724-803.
- [33] Gleiter H. 1995. Nanostructured materials: state of the art and perspectives[J]. *Nanostruct. Mater.*, 6: 3-14.
- [34] Gleiter H. 2000. Nanostructured materials: basic concept and microstructure[J]. *Acta Mater.*, 48: 1-29.
- [35] Skorokhod V, Ragulya A, Uvarova I. 2001. Physico-chemical kinetics in nanostructured systems[M]. Kyiv: Academperiodica.
- [36] Pokropivny V, Skorokhod V. 2007. Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science[J]. *Mat. Sci. Eng. C*, 27: 990-993.
- [37] Pokropivny V, Skorokhod V. 2007. New dimensionality classifications of nanostructures[J]. *Physica E*, 40: 2521-2525.
- [38] Tu K-H, Li S-S, Li W-C, et al. 2011. Solution processable nanocarbon platform for polymer solar cell[J]. *Energy Environ. Sci.*, 4: 3521-3526.
- [39] Jang E-P, Song W-S, Lee K-H, et al. Preparation of a photo-degradation-resistant quantum dot-polymer composite plate for use in the fabrication of a high-stability white-light-emitting diode[J]. *Nanotechnology*, 24: 045607.
- [40] Cong Y, Wang G, Xiong M, et al. 2008. A facile interfacial reaction route to prepare

- magnetic hollow spheres with tunable shell thickness[J]. *Langmuir*, 24: 6624-6629.
- [41] Silva ACA, Neto ESF, da Silva SW, et al. 2013. Modified Phonon Confinement Model and Its Application to CdSe/CdS Core-Shell Magic-Sized Quantum Dots Synthesized in Aqueous Solution by a New Route[J]. *J. Phys. Chem. C*, 117: 1904-1914.
- [42] Shiu J-Y, Kuo C-W, Chen P, et al. 2004. Fabrication of Tunable Superhydrophobic Surfaces by Nanosphere Lithography[J]. *Chem. Mater.*, 16: 561-564.
- [43] Lu C-L, Prasad KS, Wu H-L, et al. 2010. Au Nanocube-Directed Fabrication of Au-Pd Core-Shell Nanocrystals with Tetrahedral, Concave Octahedral, and Octahedral Structures and Their Electrocatalytic Activity[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 132: 14546-14553.
- [44] Yao Y, McDowell MT, Ryu I, et al. 2011. Interconnected Silicon Hollow Nanospheres for Lithium-Ion Battery Anodes with Long Cycle Life[J]. *Nano Lett.*, 11: 2949-2954.
- [45] Yin P-G, You T-T, Tan E-Z, et al. 2011. Characterization of Tetrahedral Gold Nanocrystals: A Combined Study by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and Computational Simulations[J]. *J. Phys. Chem. C*, 15: 18061-18069.
- [46] Xia Y, Yang P, Sun Y, et al. 2003. One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications[J]. *Adv. Mater.*, 15: 353-389.
- [47] Kuchibhatla SVNT, Karakoti AS, Bera D, et al. 2007. One dimensional nanostructured materials[J]. *Prog. Mater. Sci.*, 52: 699-913.
- [48] Wijaya A, Hamad-Schifferli K. 2008. Ligand Customization and DNA Functionalization of Gold Nanorods via Round-Trip Phase Transfer Ligand Exchange[J]. *Langmuir*, 24: 9966-9969.
- [49] Liu J, Duan JL, Toimil-Molares ME, et al. 2006. Electrochemical fabrication of single-crystalline and polycrystalline Au nanowires[J]. *Nanotechnology*, 17: 1922-1926.
- [50] Yoriya S, Grimes CA. 2010. Self-Assembled TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays by Anodization of Titanium in Diethylene Glycol: Approach to Extended Pore Widening[J]. *Langmuir*, 26: 417-420.
- [51] Cai L, Rao PM, Zheng X. 2011. Morphology-controlled flame synthesis of single, branched, and flower-like  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanobelt arrays[J]. *Nano Lett.*, 11: 872-877.
- [52] Pradhan D, Leung KT. 2008. Vertical Growth of Two-Dimensional Zinc Oxide Nanostructures on ITO-Coated Glass: Effects of Deposition Temperature and Deposition Time[J]. *J. Phys. Chem. C*, 112: 1357-1364.
- [53] Li L, Zheng X, Wang J, et al. 2013. Solvent-Exfoliated and Functionalized Graphene with Assistance of Supercritical Carbon Dioxide[J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 1: 144-151.
- [54] Liu J, Zheng G, Meng F, et al. 2009. Novel porous single-crystalline ZnO nanosheets

- fabricated by annealing  $\text{ZnS(en)}_{0.5}$  (en = ethylenediamine) precursor. Application in a gas sensor for indoor air contaminant detection[J]. *Nanotechnology*, 20: 125501
- [55] Umar AA, Oyama M. 2006. Formation of Gold Nanoplates on Indium Tin Oxide Surface: Two-Dimensional Crystal Growth from Gold Nanoseed Particles in the Presence of Poly(vinylpyrrolidone)[J]. *Crystal Growth & Design*, 818-821.
- [56] Wu L, Yao, H, Hu B, et al. 2011. Unique Lamellar Sodium/Potassium Iron Oxide Nanosheets: Facile Microwave-Assisted Synthesis and Magnetic and Electrochemical Properties[J]. *Chem. Mater.*, 23: 3946-3952.
- [57] Shen Q, Jiang L, Zhang H, et al. 2008. Three-dimensional Dendritic Pt Nanostructures: Sonochemical Synthesis and Electrochemical Applications[J]. *J. Phys. Chem.C*, 112: 16385-16392.
- [58] Teng X, Li X, Maksimuk S, et al. 2006. Synthesis of Porous Platinum Nanoparticles[J]. *Small*, 2: 249-253.
- [59] Lee H, Habas SE, Kweskin S. 2006. Morphological Control of Catalytically Active Platinum Nanocrystals[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45:78247828.
- [60] Huang D, Bai X, Zheng L, et al. 2011. Ultrafast Preparation of Three-Dimensional Dendritic Gold Nanostructures in Aqueous Solution and Their Applications in Catalysis and SERS[J]. *J. Phys. Chem. C*, 115: 14641-14647.
- [61] Zhang L, Zhao X, Ma W, et al. 2013. Novel three-dimensional  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dendritic superstructures: hydrothermal synthesis, formation mechanism and magnetic properties[J]. *CrysEngComm*, 15: 1389-1396.
- [62] Aricò AS, Bruce P, Scrosati B, et al. 2005. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices[J]. *Nat. Mater.*, 4: 366-377.
- [63] Winter M, Brodd RJ. 2004. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?[J]. *Chem Rev* 2004;104:4245.
- [64] Polshettiwar V, Baruwati B, Varma RS. 2009. Self-Assembly of Metal Oxides into Three-Dimensional Nanostructures: Synthesis and Application in Catalysis[J]. *ACS Nano*, 3: 728-736.
- [65] Fang J, You H, Kong P, et al. 2007. Dendritic Silver Nanostructure Growth and Evolution in Replacement Reaction[J]. *Cryst. Growth. Des.*, 7: 864-867.
- [66] Ge J, Lei J, Zare RN. 2012. Protein-inorganic hybrid nanoflowers[J]. *Nat. Nanotechnol.*, 7: 428-432.
- [67] Tian S, Sun W, Xia X, et al. 2012. Robust adhesion of flower-like few-layer graphene nanoclusters[J]. *Sci. Rep.*, 2: 511.

- [68] Gleiter H. 1989. Nanocrystalline materials[J]. Progress in Mater. Sci., 33: 223-315.
- [69] 张立德, 牟季美主编. 1994. 纳米材料学[M]. 第1版. 沈阳: 辽宁科学技术出版社.
- [70] Umar A, Hahn YB. 2006. ZnO nanosheet networks and hexagonal nanodiscs grown on silicon substrate: growth mechanism and structural and optical properties[J]. Nanotechnology, 17: 2174-2180.
- [71] He Y, Ye T, Ribbe AE, et al. 2011. DNA-Templated Fabrication of Two-Dimensional Metallic Nanostructures by Thermal Evaporation Coating[J]. J. Am. Chem. Soc., 133: 1742-1744.
- [72] Mann AKP, Skrabalak SE. 2011. Synthesis of Single-Crystalline Nanoplates by Spray Pyrolysis: A Metathesis Route to Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>[J]. Chem. Mater., 23: 1017-1022.
- [73] 郭响, 夏义本, 闵嘉华等. 2010. 极性电气石衬底对 ZnO 纳米片生长的影响[J]. 无机材料学报, 25: 717-720.
- [74] Pinjari DV, Pandit AB. 2011. Room temperature synthesis of crystalline CeO<sub>2</sub> nanopowder: Advantage of sonochemical method over conventional method[J]. Ultrason. Sonochem., 18: 1118-1123.
- [75] Safarifard V, Morsali A. 2012. Sonochemical syntheses of a nano-sized copper(II) supramolecule as a precursor for the synthesis of copper(II) oxide nanoparticles[J]. Ultrason. Sonochem., 19: 823-829.
- [76] Mahulkar AV, Riedel C, Gogate PR, et al. 2009. Effect of dissolved gas on efficacy of sonochemical reactors for microbial cell disruption: experimental and numerical analysis[J]. Ultra. Sonochem., 16: 635-643.
- [77] Moholkar VS, Sable SP, Pandit AB. 2000. Mapping the cavitation intensity in an ultrasonic bath using the acoustic emission[J]. AIChE J. 46: 684-694.
- [78] Soltanzadeh N, Morsali A. 2009. Syntheses and characterization of a new nanostructured bismuth(III) bromide coordination polymer; new precursor for preparation of bismuth(III) bromide and bismuth(III) oxide nanostructures[J]. J.Coord. Chem., 62: 2869-2874.
- [79] Askarinejad A, Morsali A. 2009. Synthesis of cadmium(II) hydroxide, cadmium(II) carbonate and lead(II) sulfide nanoparticles; investigation of intermediate products[J]. Chem. Eng. J., 150: 569-571.
- [80] Zhang JH, Chen Z, Wang ZL, et al. 2003. Sonochemical method for the synthesis of antimony sulfide microcrystallites with controllable morphology[J]. J. Mater. Res., 18: 1804-1808.
- [81] Krishnamoorthy K, Kim G-S, Kim SJ. 2013. Graphene nanosheets: Ultrasound assisted synthesis and characterization[J]. Ultra. Sonochem., 20: 644-649.

- [82] Bhattacharyya S, Gedanken A. 2008. A template-free, sonochemical route to porous ZnO nano-disks[J]. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 110: 553-559.
- [83] Gao R, Yin L, Wang C, et al. 2009. High-Yield Synthesis of Boron Nitride Nanosheets with Strong Ultraviolet Cathodoluminescence Emission[J]. *J. Phys. Chem. C*, 113: 15160-15165.
- [84] Qin L, Yu J, Kuang S, et al. 2012. Few-atomic-layered boron carbonitride nanosheets prepared by chemical vapor deposition[J]. *Nanoscale*, 4: 120-123.
- [85] Ye Y, Yu B, Gao Z, et al. 2012. Two-dimensional CdS nanosheet-based TFT and LED nanodevices[J]. *Nanotechnology*, 23: 194004.
- [86] Mastrangeli M, Abbasi S, Varel C, et al. 2009. Self-assembly from milli- to nanoscales: methods and applications[J]. *J. Micromech. Microeng.*, 19: 083001.
- [87] Whitesides GM, Grzybowski B. 2002. Self-assembly at all scales[J]. *Science*, 295: 2418-2421.
- [88] Ozin GA, Hou K, Lotsch BV, et al. 2009. Nanofabrication by self-assembly[J]. *Materialstoday*, 12: 12-23.
- [89] Russell B. 1972. *A history of Western Philosophy*[M]. New York: Simon & Schuster, Inc.
- [90] Langmuir I, Blodgett KB. 1935. Über einige neue Methoden zur Untersuchung von monomolekularen Filmen[J]. *Kolloid-Zeitschrift*, 73: 257-263.
- [91] Bigelow WC, Pickett DL, Zisman WA. 1946. Oleophobic monolayers: I. Films adsorbed from solution in non-polar liquids[J]. *J. Coll. Sci.*, 1: 513-538.
- [92] Nuzzo RG, Allara DL. 1983. Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 105: 4481.
- [93] Hu L, M R, Ozawa TC, et al. 2008. Oriented films of layered rare-earth hydroxide crystallites self-assembled at the hexane/water interface[J]. *Chem. Commun.*, 4897-4899.
- [94] Jiang L, Dong H, Meng Q, et al. 2011. Millimeter-sized molecular monolayer two-dimensional crystals[J]. *Adv. Mater.*, 23: 2059-2063.
- [95] Oh EJ, Kim TW, Lee KM, et al. 2010. Unilamellar Nanosheet of Layered Manganese Cobalt Nickel Oxide and Its Heterolayered Film with Polycations[J]. *ACS Nano*, 4: 4437-4444.
- [96] Stankovich S, Dikin DA, Dommett GHB, et al. 2006. Graphene-based composite materials[J]. *Nature*, 442: 282-286.
- [97] Osada M, Ebina Y, Takada K, et al. 2006. High- $\kappa$  Dielectric Nanofilms Fabricated from Titania Nanosheets[J]. *Adv. Mater.*, 18: 295-299.
- [98] Kim TW, Hur SG, Hwang S-J, et al. 2007. Heterostructured Visible-Light-Active Photocatalyst of Chromia-Nanoparticle-Layered Titanate[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 17: 307-314.
- [99] Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, et al. 2008. High-yield production of graphene by

- liquid-phase exfoliation of graphite[J]. *Nat. Nanotechnol.*, 3: 563-568.
- [100] Coleman JN, Lotya M, O'Neill A, et al. 2011. Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials[J]. *Science*, 331: 568-571.
- [101] Li W, Ma H, Zhang J, et al. 2009. Fabrication of Gold Nanoprism Thin Films and Their Applications in Designing High Activity Electrocatalysts[J]. *J. Phys. Chem. C*, 13:1738-1745.
- [102] Jia FL, Wong KW, Du RX. 2009. Direct growth of highly catalytic palladium nanoplates array onto gold substrate by a template-free electrochemical route[J]. *Electrochem. Commun.*, 11:519-521.
- [103] Huang H, Chen H, Sun D, et al. 2012. Graphene nanoplate-Pt composite as a high performance electrocatalyst for direct methanol fuel cells[J]. *J. Power. Sources.*, 204: 46-52.
- [104] Larsen BA, Neyerlin KC, Bult JB, et al. 2012. Platinum nanoplates as fuel cell electrocatalyst[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 159: F622-F627.
- [105] Schalkwijk WA, Scrosati B. 2002. *Advances in lithium-ion batteries*[M]. New York: Kluwer Academic Publishers.
- [106] Yoshio M, Irodd RJ, Kozawa A. 2009. *Lithium-ion batteries: science and technologies*[M]. Germany: Springer.
- [107] 庞春会, 吴川, 吴峰等. 2012. 锂离子电池纳米正极材料合成方法研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 40: 247-255.
- [108] Choi D, Wang D, Bae I-T, et al. 2010. LiMnPO<sub>4</sub> Nanoplate Grown via Solid-State Reaction in Molten Hydrocarbon for Li-Ion Battery Cathode[J]. *Nano Lett.*, 10: 2799-2805.
- [109] Qin Z, Zhou X, Xia Y, et al. 2012. Morphology controlled synthesis and modification of high-performance LiMnPO<sub>4</sub> cathode materials for Li-ion batteries[J]. *J. Mater. Chem.*, 22: 21144-21153.
- [110] Wei G-Z, Lu X, Ke F-S, et al. 2010. Crystal Habit-Tuned Nanoplate Material of Li[Li<sub>1/3-2x/3</sub>Ni<sub>x</sub>Mn<sub>2/3-x/3</sub>]O<sub>2</sub> for High-Rate Performance Lithium-Ion Batteries[J]. *Adv. Mater.*, 22: 4346-4367.
- [111] Roy R, Kormarneni S, Roy DM. 1984. Multi-phasic ceramic composites made by sol-gel technique[J]. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc* 1984, 32: 347-359.
- [112] Alexandre M, Dubois P. 2000. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials[J]. *Mater. Sci. Eng.*, 28: 1-63.
- [113] Okada A, Kawasumi M, Kurauchi T, et al. 1987. Synthesis and characterization of a nylon-6-clay hybrid[J]. *Polym. Prepr.*, 28: 447-448.
- [114] Liang J, Huang Y, Zhang L, et al. 2009. Molecular-Level Dispersion of Graphene into



- Poly(vinyl alcohol) and Effective Reinforcement of their Nanocomposites[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 19: 1-6.
- [115] Zhao X, Zhang Q, Chen D. 2010. Enhanced Mechanical Properties of Graphene-Based Poly(vinyl alcohol) Composites[J]. *Macromolecules*, 43: 2357-2363.
- [116] Wang J, Lin L, Cheng Q, et al. 2012. A Strong Bio-Inspired Layered PNIPAM - Clay Nanocomposite Hydrogel[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51: 4676-4680.
- [117] Walther A, Bjrhager I, Malho J, et al. 2010. Large-Area, Lightweight and Thick Biomimetic Composites with Superior Material Properties via Fast, Economic, and Green Pathways[J]. *Nano. Lett.*, 10: 2742-2748.
- [118] Konwer S, Maiti J, Dolui SK. 2011. Preparation and optical/electrical/electrochemical properties of expanded graphite-filled polypyrrole nanocomposite[J]. *Mater. Chem. Phys.*, 128: 283-290.
- [119] Dutta K, De SK. 2007. Electrical Conductivity and Optical Properties of Polyaniline Intercalated Graphite Oxide Nanocomposites[J]. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 7: 2459-2465.
- [120] Santos CM, Mangadlao J, Ahmed F, et al. 2012. Graphene nanocomposite for biomedical applications: fabrication, antimicrobial and cytotoxic investigations[J]. *Nanotechnology*, 23: 395101(10pp).
- [121] Liu S, Zeng T-H, Hofmann M, et al. 2011. Antibacterial activity of graphite, graphite oxide, graphene oxide, and reduced graphene oxide: membrane and oxidative stress[J]. *ACS Nano*, 5: 6971-6980.
- [122] Hu W, Peng C, Luo W, et al. 2010. Graphene-based antibacterial paper[J]. *ACS Nano*, 4: 4317-4323.
- [123] Akhavan O, Ghaderi E. 2010. Toxicity of Graphene and Graphene Oxide Nanowalls against Bacteria[J]. *ACS Nano*, 4: 5731-5736.
- [124] Zhang YB, Ali SF, Dervishi E, et al. 2010. Cytotoxicity Effects of Graphene and Single-Wall Carbon Nanotubes in Neural Phaeochromocytoma-Derived PC12 Cells[J]. *ACS Nano*, 4: 3181-3186.
- [125] Pan ZW, Dai ZR, Wang ZL. 2001. Nanobelts of semiconducting oxides[J]. *Science*, 291: 1947-1947.
- [126] Yu H, Zhang Z, Hang M, et al. 2005. A General Low-Temperature Route for Large-Scale Fabrication of Highly Oriented ZnO Nanorod/Nanotube Arrays[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 127: 2378-2379.
- [127] Shinde VR, Gujar TP, Lokhande CD, et al. 2006. Use of chemically synthesized ZnO thin film as a liquefied petroleum gas sensor[J]. *Mater. Sci. Eng. B*, 137: 119-125.

- [128] Hosono E, Fujihara S, Honma I, et al. 2005. The fabrication of an Upright-standing zinc oxide nanosheet for use in dye-sensitized solar cell[J]. *Adv. Mater.*, 17: 2091-2094.
- [129] Jing Z, Zhan J. 2008. Fabrication and Gas-Sensing Properties of Porous ZnO Nanoplates[J]. *Adv. Mater.*, 20: 4547-4551.
- [130] Julia S, Nururddin A, Suyatman, et al. 2011. Ethanol Sensing Properties of Nanosheets ZnO Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition[J]. *AIP Conf. Proc.*, 1415: 205-208.
- [131] Liu J, Guo Z, Meng F, et al. 2009. Novel porous single-crystalline ZnO nanosheets fabricated by annealing ZnS(en)<sub>0.5</sub> (en = ethylenediamine) precursor. Application in a gas sensor for indoor air contaminant detection[J]. *Nanotechnology*, 20: 125501.
- [132] Jain PK, Huang X, El-Sayed IH, et al. 2008. Noble Metals on the Nanoscale: Optical and Photothermal Properties and Some Applications in Imaging, Sensing, Biology, and Medicine[J]. *Acc. Chem. Res.*, 41: 1578-1586.
- [133] Rosi NL, Mirkin CA. 2005. Nanostructures in biodiagnostics[J]. *Chem. Rev.*, 105: 1547-1562.
- [134] Schmid G. 1992. Large clusters and colloids. Metals in the embryonic state[J]. *Chem. Rev.*, 92: 1709-1727.
- [135] Seo B, Choi S, Kim J. 2010. Simple Electrochemical Deposition of Au Nanoplates from Au(I) Cyanide Complexes and Their Electrocatalytic Activities[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3: 441-446.
- [136] Zhang Y, Chang G, Liu S, et al. 2011. A new preparation of Au nanoplates and their application for glucose sensing[J]. *Biosensors and bioelectronics* 28: 344-348.
- [137] Lin C-Y, Lai Y-H, Chen H-W, et al. 2011. Highly efficient dye-sensitized solar cell with a ZnO nanosheet-based photoanode[J]. *Energy Environ. Sci.*, 4: 3448-3455.
- [138] Lin Y-M, Garcia-Valdes A, Han S-J, et al. 2011. Wafer-Scale Graphene Integrated Circuit[J]. *Science*, 332: 1294-1297.
- [139] Briseno AL, Mannsfeld SCB, Ling MM, et al. 2006. Patterning organic single-crystal transistor arrays[J]. *Nature*, 444: 913-917.
- [140] Sundar VC, Zaumseil J, Podzorov V, et al. 2004. Elastomeric Transistor Stamps: Reversible Probing of Charge Transport in Organic Crystals[J]. *Science*, 303: 1644-1646.
- [141] Molinari AS, Alves H, Chen Z, et al. 2009. High Electron Mobility in Vacuum and Ambient for PDIF-CN2 Single-Crystal Transistors[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 131: 2462-2463.
- [142] Menard E, Podzorov V, Hur S-H, et al. 2004. High-performance n- and p-type single-crystal organic transistors with free-space gate dielectrics[J]. *Adv. Mater.*, 16: 2097-2101.

- [143] Defaux Matthieu, Gholamrezaie F, Wang J, et al. 2012. Solution-processable septithiophene monolayer transistor[J]. *Adv. Mater.*, 24: 973-978.
- [144] Alves H, Molinari AS, Xie H, et al. 2008. Metallic conduction at organic charge-transfer interfaces[J]. *Nat. Mater.*, 7: 574-580.
- [145] Liu S, Wang WM, Briseno AL, et al. 2009. Controlled Deposition of Crystalline Organic Semiconductors for Field-Effect-Transistor Applications[J]. *Adv. Mater.*, 21: 1217-1232.
- [146] Jiang L, Dong H, Hu W. 2010. Organic single crystal field-effect transistors: advances and perspectives[J]. *J. Mater. Chem.*, 20: 4994-5007.
- [147] Zeis R, Besnard C, Siegrist T, et al. 2006. Field Effect Studies on Rubrene and Impurities of Rubrene[J]. *Chem. Mater.*, 18: 244-248.

## 第2章 对苯甲酰胺低聚物层状材料的制备与表征

### 2.1 对苯甲酰胺低聚物线型分子的设计

为了制备对苯甲酰胺低聚物层状材料，我们设计了  $S_n$  和  $S_nF$  两个系列的对苯甲酰胺低聚物线型分子，如图 2.1 所示，其中  $S$  表示含有苯环的刚性部分， $n$  表示苯环的数目， $F$  表示末端的烷烃链部分， $S_nF$  系列的分子链端基分别为十二个碳的烷烃链和磺酸根基团，而  $S_n$  系列的分子链端基分别为硝基和磺酸根。主要的设计思想为：1、苯环和酰胺键可以引入较强的分子间作用力，即分子间氢键(intermolecular hydrogen bonding)和  $\pi$ - $\pi$  堆积作用( $\pi$ - $\pi$  stacking)，这样会形成一个平面双向作用网络，从而构建片层结构。同时，苯环和烷烃链的存在使得片层结构具有较强的疏水性，在有机层状材料与水相互作用的时候可以有效的阻止水分子对片层晶体结构的破坏。2、在分子链末端引入磺酸根，使片层结构的表面均匀铺有一层亲水性基团，在与水接触的时候，磺酸根与水分子之间较强的氢键相互作用，使得水分子很容易进入片层之间的空隙，从而实现片层之间的相互分离、膨胀和剥离。此外，在水分子的存在下，磺酸根基团容易电离成磺酸根离子( $SO_3^-$ )，而磺酸根离子之间的静电排斥作用进一步促进了片层膨胀和剥离，同时也使得形成的胶体溶液更加稳定。

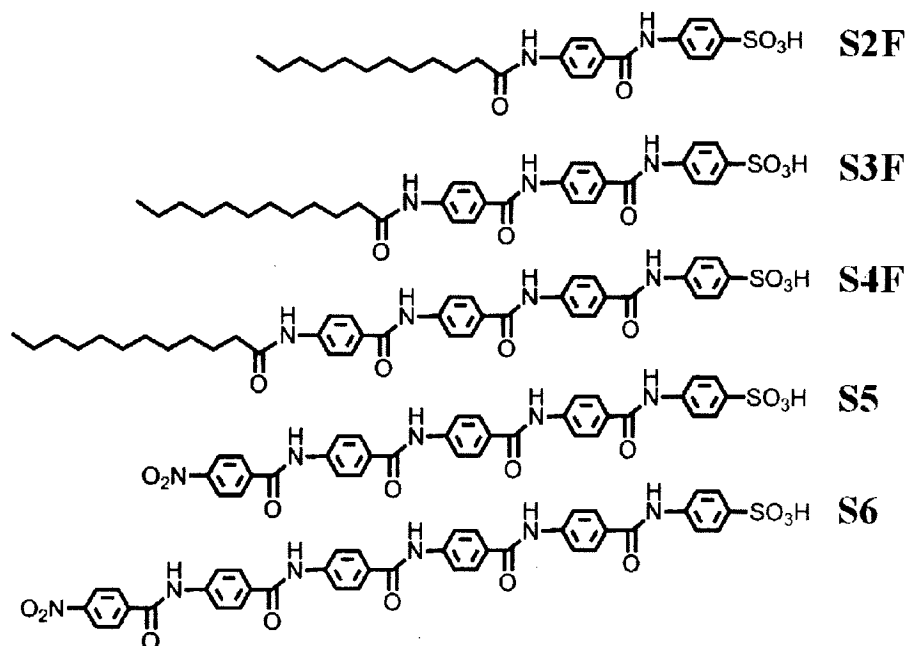


图 2.1  $S_nF$  和  $S_n$  系列分子的结构式。

## 2.2 对苯甲酰胺低聚物线型分子的合成

采用溶液可控缩聚的方法，分步合成对苯甲酰胺低聚物线型分子。首先合成中间产物，并对其进行分离纯化，然后根据不同的合成需要对中间产物的端基进行改性，最后进行目标分子的合成。这种合成方法具有很高的灵活性，通过不同中间产物的组合反应即可得到不同的目标分子，并且在合成过程中不会产生其他的副产物。此外，由于中间产物的合成及处理方法较为简单，溶解性质与目标分子存在较大的差异，因此采用分步法有利于除去未反应的中间产物，易于提纯目标分子，从而得到单分散的目标分子。目标分子的合成流程及所有产物如图 2.2 所示。

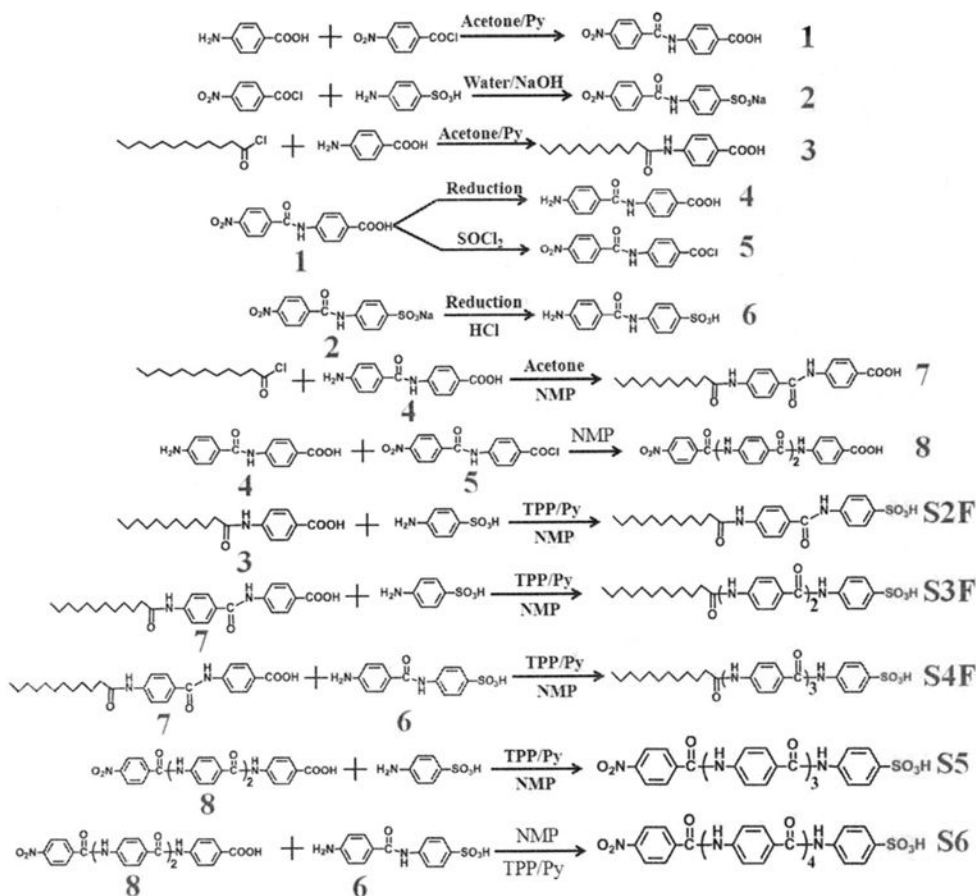


图 2.2 线型分子合成步骤及产物结构式。

### 2.2.1 实验试剂及前处理方法

甲醇(分析纯)，乙醇(分析纯)，丙酮(分析纯)，二氯甲烷(分析纯)，盐酸

(37%, 分析纯), 1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP, 分析纯), N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 分析纯), 亚磷酸三苯酯(TPP, 分析纯), 吡啶(Py, 分析纯), 氯化锂(LiCl, 分析纯), 甲酸铵(分析纯), 对氨基苯磺酸(分析纯), 甲苯(分析纯), 氢氧化钠(NaOH, 分析纯), 抗坏血酸(分析纯), 氢化钙(分析纯), 碳酸氢钠(NaHCO<sub>3</sub>, 分析纯), 无水硫酸镁(Mg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 分析纯), 无水氯化钙(CaCl<sub>2</sub>, 分析纯), 以上化学试剂购自于上海国药集团化学试剂有限公司, 未经特殊说明的试剂均直接使用, 未经任何处理。

氯化亚砷(分析纯), 对硝基苯甲酰氯(分析纯), 对氨基苯甲酸(分析纯), 钯/碳催化剂(Pd/C, 10% Pd), 十二酰氯(98%), 以上化学试剂购自于阿拉丁试剂(上海)有限公司, 使用前未经任何处理。实验用蒸馏水是合肥国家同步辐射实验室提供的去离子水。

### 2.2.2 部分实验试剂的精制

**NMP 的精制:** 将 300 mL NMP 加入到 500 mL 圆底烧瓶中, 向其中加入两药勺氢化钙, 装上球形冷凝管, 用水泵缓慢抽真空减压, 同时用油浴装置对 NMP 进行搅拌升温。在 130 °C 减压回流约 4 个小时后, 将回流装置换成蒸馏装置, 再缓慢减压将 NMP 蒸馏到高温除水的接收瓶中。向收集的精制 NMP 中加入活化后的 4 Å 分子筛, 然后用 Parafilm 封口膜密封保存备用。

**Py 的精制:** 将 300 mL Py 加入到 500 mL 圆底烧瓶中, 向其中加入两药勺氢化钙, 装上球形冷凝管, 用油浴装置对 Py 进行搅拌升温。在 120 °C 回流约 4 个小时后, 把回流装置换成蒸馏装置, 将 Py 蒸馏到高温除水的接收瓶中。向收集的精制 Py 中加入活化后的 4 Å 分子筛, 然后用 Parafilm 封口膜密封保存备用。

**丙酮的精制:** 500 mL 丙酮中加入一定量的无水硫酸镁, 浸泡 24 小时干燥脱水。将干燥后的丙酮移入到 1000 mL 圆底烧瓶中, 装上蒸馏装置, 用油浴装置对丙酮进行搅拌升温。在 65 °C 将丙酮蒸馏到高温除水的接收瓶中。向收集的精制丙酮中加入活化后的 4 Å 分子筛, 然后用 Parafilm 封口膜密封保存备用。

**甲苯的精制:** 500 mL 甲苯中加入一定量的无水氯化钙, 浸泡 24 小时干燥脱水。将干燥后的甲苯移入到 1000 mL 圆底烧瓶中, 向其中加入两药勺氢化钙, 装上球形冷凝管, 用油浴装置对甲苯进行搅拌升温。在 120 °C 回流约 4 个小时后, 把回流装置换成蒸馏装置, 将甲苯蒸馏到高温除水的接收瓶中。向收集的精制甲苯中加入活化后的 4 Å 分子筛, 然后用 Parafilm 封口膜密封保存备用。

**LiCl 的除水:** 实验之前将 LiCl 放入坩锅, 于马弗炉中 300 °C 煅烧 5 小时以上, 实验时取出立即使用。

### 2.2.3 实验分析仪器

核磁共振氢谱( $^1\text{H NMR}$ ): AVANCE 300, 瑞士布鲁克公司(BRUKER)。检测使用的氘代试剂均为氘代二甲基亚砜( $\text{DMSO-}d_6$ ), 以四甲基硅烷(TMS)为内标物。

质谱分析: 二维液相色谱多级质谱联用仪(2DLC-MS), ProteomeX-LTQ, 美国 Thermo Electron Corporation 公司(现 ThermoFisher Scientific)。采用注射泵进样方式, 以掺有少量水的 DMSO 作为液相介质。

### 2.2.4 线型分子的合成过程

化合物 1 [1]: 向 1000 mL 圆底三口烧瓶中加入对氨基苯甲酸 67 g(0.489 mol), Py 60 mL, 精制后的丙酮 500 mL, 将该烧瓶移至水浴锅内, 装配上恒压滴液漏斗及机械搅拌装置, 开始搅拌。待对氨基苯甲酸全部溶解后, 向水浴锅中加入冰水混合物令溶液降温至 2-4  $^{\circ}\text{C}$  左右。在另一圆底单口烧瓶内加入对硝基苯甲酰氯 90 g (0.485 mol), 精制后的丙酮 200 mL, 通过超声或搅拌使对硝基苯甲酰氯全部溶解。将对硝基苯甲酰氯溶液通过恒压滴液漏斗缓慢向对氨基苯甲酸溶液中滴加, 在冰水浴条件下搅拌反应。待对硝基苯甲酰氯溶液全部滴完后, 将水浴温度升至室温继续反应 2 个小时。反应过程中不断有产物析出, 反应完全后, 过滤收集析出的产物, 用去离子水清洗三次后, 放入真空烘箱内 80  $^{\circ}\text{C}$  干燥得到黄色粉末化合物 1 (产量 130 g, 产率 94%)。 $^1\text{H NMR } \delta_{\text{H}}$  (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ): 7.94 (m, 4H), 8.20 (d, 2H), 8.39 (d, 2H), 10.85 (s, 1H), 12.80 (s, 1H) ppm。

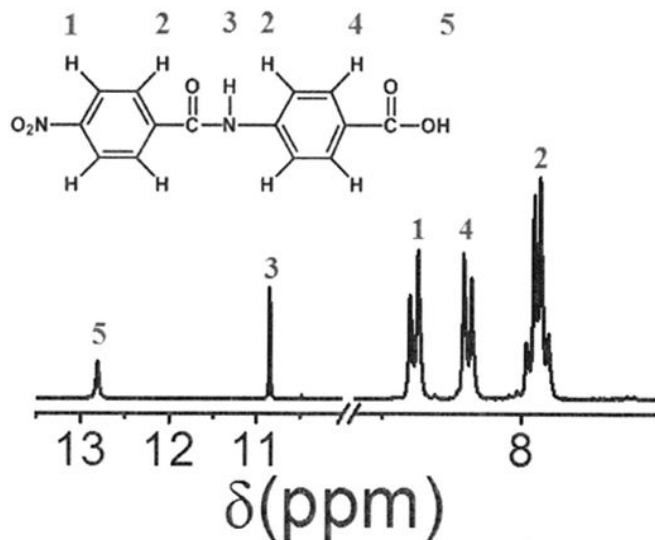


图 2.3 化合物 1 的  $^1\text{H NMR}$  谱图。

**化合物 2 [2]:** 向装配有恒压滴液漏斗的 500 mL 圆底三口烧瓶中加入对氨基苯磺酸 10 g(0.058 mol), NaOH 2.31 g(0.058 mol), 去离子水 200 mL, 搅拌使对氨基苯磺酸全部溶解后, 用 2 M 的  $\text{NaHCO}_3$  水溶液调节对氨基苯磺酸溶液的 pH 值, 使其保持在 5.0 左右。在另一圆底单口烧瓶内加入对硝基苯甲酰氯 15 g (0.08 mol), 精制后的甲苯 150 mL, 通过超声或搅拌使对硝基苯甲酰氯全部溶解。室温下将对硝基苯甲酰氯溶液通过恒压滴液漏斗缓慢向对氨基苯磺酸溶液中滴加, 同时用 2 M 的  $\text{NaHCO}_3$  水溶液调节反应体系的 pH 值, 使其保持在 5.0 左右。待对硝基苯甲酰氯溶液全部滴完后, 继续搅拌反应 2 个小时。反应过程中不断有产物析出, 反应完全后, 过滤收集析出的产物, 用丙酮清洗三次后, 放入真空烘箱内  $80^\circ\text{C}$  干燥得到化合物 2(产量 14.4 g, 产率 72%)。 $^1\text{H NMR } \delta_{\text{H}}$  (300 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ): 7.59 (d, 2H), 7.73 (d, 2H), 8.19 (d, 2H), 8.37 (d, 2H), 10.65 (s, 1H) ppm。

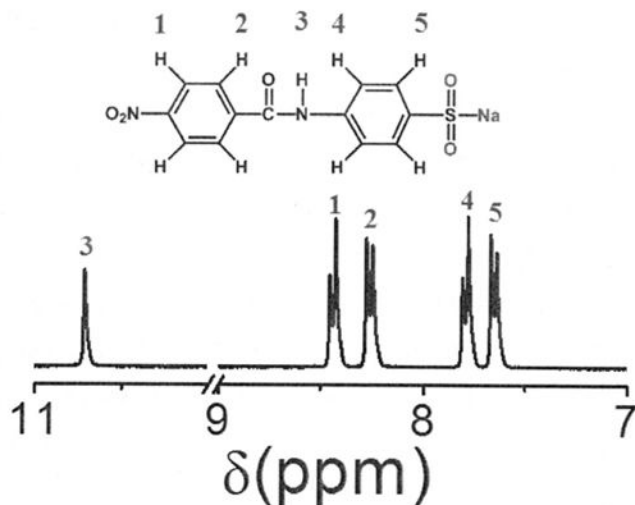
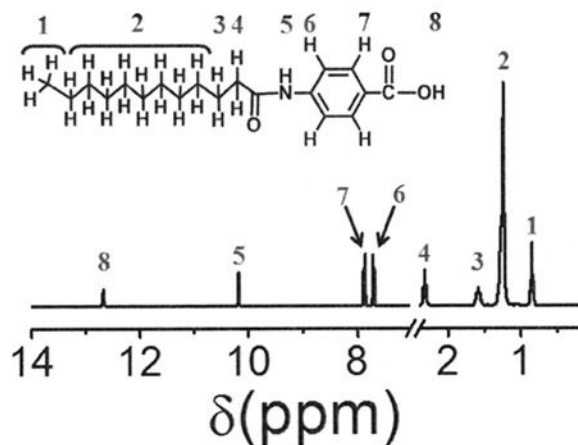


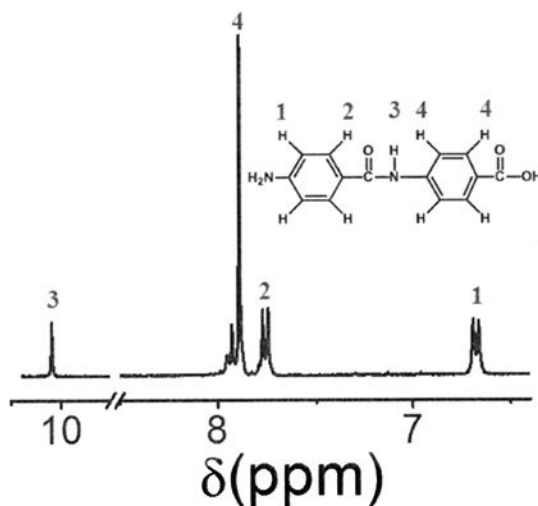
图 2.4 化合物 2 的  $^1\text{H NMR}$  谱图。

**化合物 3:** 向装配有恒压滴液漏斗的 100 mL 圆底三口烧瓶中加入对氨基苯甲酸 4 g(0.03 mol), Py 10 mL, 精制后的丙酮 50 mL, 将该装置放入水浴锅中, 搅拌使对氨基苯甲酸全部溶解后, 向水浴锅中加入冰水混合物令溶液降温至  $2-4^\circ\text{C}$ 。称取 6.4 g(0.029 mol)十二酰氯溶解在 15 mL 精制后的丙酮中, 通过恒压滴液漏斗将十二酰氯溶液缓慢向对氨基苯甲酸溶液中滴加, 在冰水浴条件下搅拌反应。待十二酰氯溶液全部滴完后, 将水浴温度升至室温继续反应 2 个小时。反应过程中不断有产物析出, 反应完全后, 过滤收集析出的产物, 用甲醇清洗三次后, 放入真空烘箱内  $80^\circ\text{C}$  干燥得到白色粉末状化合物 3(产量 8.6 g, 产率 89.9%)。  $^1\text{H NMR } \delta_{\text{H}}$  (300 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ): 0.87 (m, 3H), 1.24 (m, 16H), 1.58 (m, 2H), 2.33 (m, 2H), 7.70(d, 2H), 7.87(d, 2H), 10.12(s, 1H), 12.68(brs, <1H) ppm。



图 2.5 化合物 3 的  $^1\text{H}$  NMR 谱图。

化合物 4 [1]: 向 1000 mL 圆底三口烧瓶中加入化合物 1 10 g(0.035 mol), DMF 33 mL, 搅拌分散后再加入甲酸铵 22 g(0.35 mol), 甲醇 266 mL。将该烧瓶移至水浴锅内, 装配上冷凝回流及通气装置, 搅拌并通氮气, 同时向水浴锅中加入冰水混合物令悬浮液降温至 2-4 °C 左右。在氮气氛围下将 Pd/C (10%, 0.66 g) 催化剂加入到悬浮液中, 待搅拌分散均匀后将体系温度升至室温, 保持氮气氛围反应 12 小时。反应完全后, 过滤收集滤液, 加入一药勺抗坏血酸, 然后将溶剂蒸出。蒸至几乎无溶剂残留时加入浓盐酸进行沉淀, 过滤收集沉淀物, 用去离子水清洗至中性。将得到的产物冷冻干燥 24 小时后移至真空烘箱内 80 °C 继续干燥 12 小时得到白色粉末状化合物 4 (产量 8 g, 产率 89.3%)。 $^1\text{H}$  NMR  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, DMSO- $d_6$ ): 6.68 (d, 2H), 7.76 (d, 2H), 7.84-7.99 (m, 4H), 10.09 (s, 1H) ppm。

图 2.6 化合物 4 的  $^1\text{H}$  NMR 谱图。

化合物 6[2]: 向 1000 mL 圆底三口烧瓶中加入化合物 2 8.47 g(0.025 mol), 甲醇/水溶液(V/V:1:7) 400 mL, 搅拌分散后再加入甲酸铵 28 g(0.44 mol)。将该烧瓶移至水浴锅内, 装配上冷凝回流及通气装置, 搅拌并通氮气, 同时向水浴锅中加入冰水混合物令悬浮液降温至 2-4 °C 左右。在氮气氛围下将 Pd/C (10%, 0.6 g) 催化剂加入到悬浮液中, 待搅拌分散均匀后将体系温度升至室温, 保持氮气氛围反应 12 小时。反应完全后, 过滤收集滤液, 加入一药勺抗坏血酸, 然后将溶剂蒸出。蒸至几乎无溶剂残留时加入浓盐酸进行沉淀, 过滤收集沉淀物, 用稀盐酸清洗数次。将得到的产物冷冻干燥 24 小时后移至真空烘箱内 80 °C 继续干燥 12 小时得到白色粉末状化合物 6(产量 6.1 g, 产率 83.6%)。 $^1\text{H NMR } \delta_{\text{H}}$  (300 MHz, DMSO- $d_6$ ): 6.78 (d, 2H), 7.52 (d, 2H), 7.68 (d, 2H), 7.79 (d, 2H), 9.93 (s, 1H) ppm。

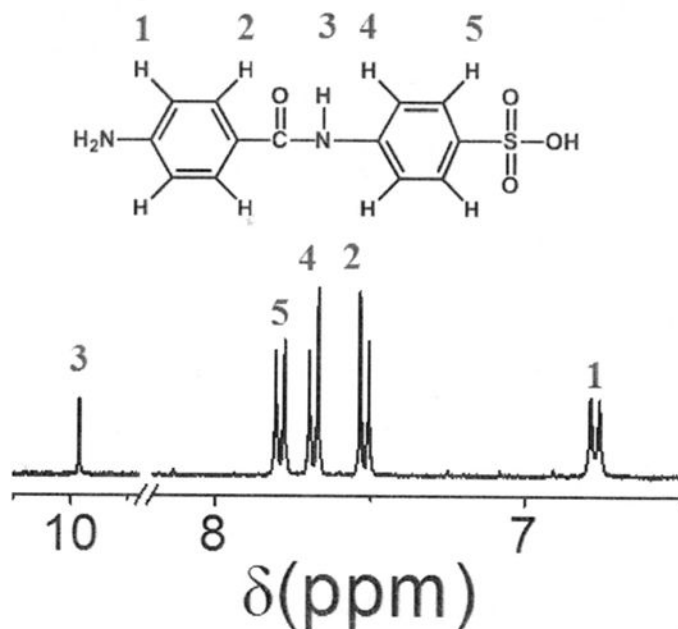


图 2.7 化合物 6 的  $^1\text{H NMR}$  谱图。

化合物 7: 向装配有恒压滴液漏斗的 250 mL 圆底三口烧瓶中加入化合物 4 8 g(0.031 mol), 精制后的 NMP 140 mL, 搅拌使其全部溶解。称取 7.38 g(0.034 mol) 十二酰氯溶于 30 mL 精制后的丙酮中, 通过恒压滴液漏斗将十二酰氯溶液缓慢向对氨基苯甲酸溶液中滴加, 在室温下搅拌反应。待十二酰氯溶液全部滴完后, 继续反应 2 个小时, 然后加入 30 mL 去离子水继续搅拌 6 个小时。反应完全后, 用去离子水沉淀, 过滤收集沉淀物, 用甲醇清洗三次后, 放入真空烘箱内 80 °C 干燥得到白色粉末状化合物 7(产量 11 g, 产率 84.6%)。 $^1\text{H NMR } \delta_{\text{H}}$  (300 MHz, DMSO- $d_6$ ): 0.83 (m, 3H), 1.22 (m, 16H), 1.57 (m, 2H), 2.32 (m, 2H),

7.72(d, 2H), 7.78-8.0(m, 6H), 10.16(s, 1H), 10.37(s, 1H), 12.72(brs, <1H) ppm。

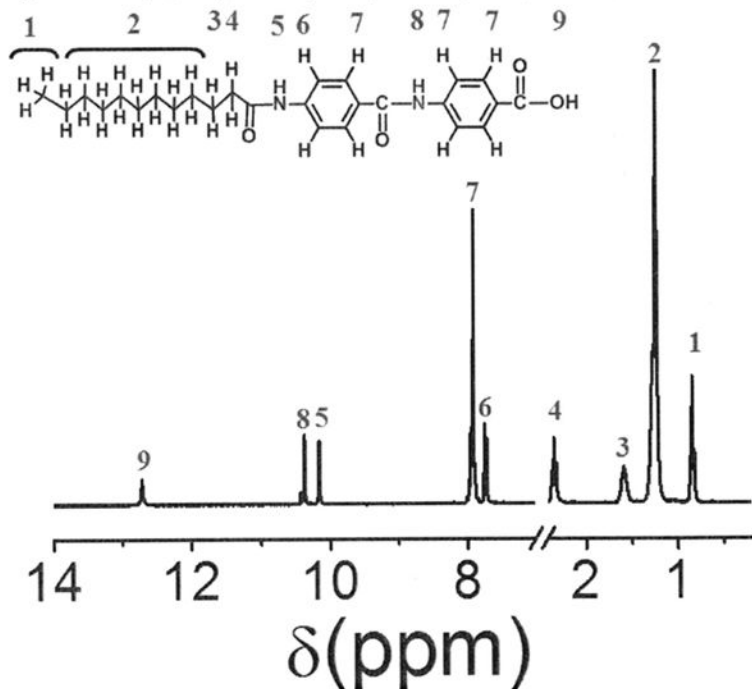
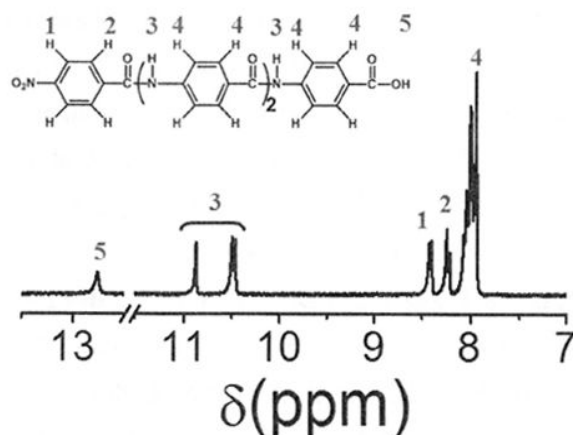
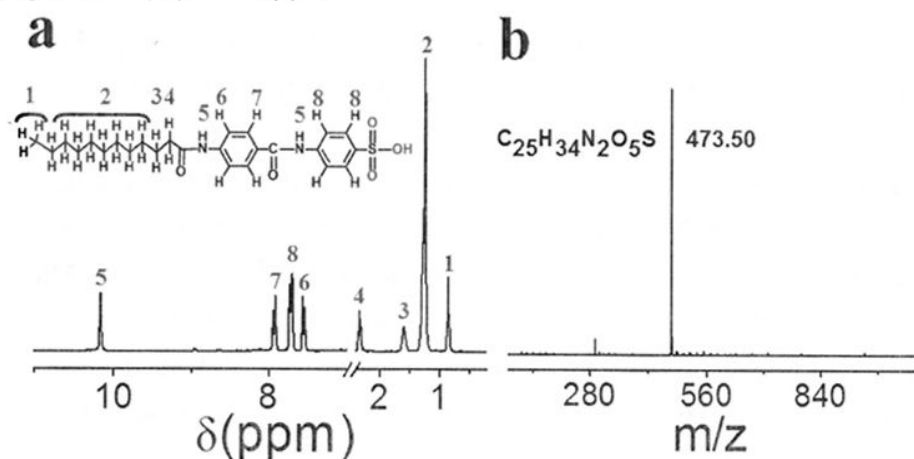


图 2.8 化合物 7 的  $^1\text{H}$  NMR 谱图。

化合物 5 和 8 [1]: 向 100 mL 单口圆底烧瓶中加入化合物 1 6 g (0.021 mol), 氯化亚砷 80 mL, 一到两滴 DMF, 将该烧瓶移至油浴锅内, 装配上冷凝回流装置, 搅拌加热到 90 °C 回流。待化合物 1 完全溶解在氯化亚砷中, 将冷凝回流装置换成蒸馏装置蒸出氯化亚砷, 待蒸至几乎无溶剂残留时, 将油浴温度降到 60 °C 继续减压蒸馏 6 个小时, 得到黄色固体化合物 5, 然后加入 60 mL 精制后的 NMP 将化合物 5 完全溶解。在另一装配有恒压滴液漏斗的 250 mL 三口圆底烧瓶中加入化合物 4 5 g (0.020 mol), 精制后的 NMP 60 mL, 通过搅拌或超声使化合物 4 完全溶解。将化合物 5 的溶液通过恒压滴液漏斗向化合物 4 的溶液中缓慢滴加, 室温搅拌反应。等化合物 5 加完后, 继续反应 3 小时, 然后加入 30 mL 去离子水继续搅拌 6 个小时。反应完全后, 用去离子水沉淀, 过滤收集沉淀物, 将沉淀物用 DMF 回流几次除去杂质, 然后再用去离子水和丙酮清洗数次, 放入真空烘箱中 80 °C 干燥得到白色化合物 8 (产量 8 g, 产率 76.3%)。  $^1\text{H}$  NMR  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, DMSO- $d_6$ ): 7.88-8.17 (m, 12H), 8.22 (d, 2H), 8.41 (d, 2H), 10.48 (d, 2H), 10.87 (s, 1H), 12.76 (brs, <1H) ppm。

图 2.9 化合物 8 的  $^1\text{H}$  NMR 谱图。

**S2F:** 向装配有球形冷凝管和通气装置的 250 mL 三口圆底烧瓶中加入化合物 3 5 g(0.0157 mol), 精制后的 NMP 100 mL, 通入氮气, 用油浴搅拌加热至 115  $^{\circ}\text{C}$ , 待固体全部溶解后, 加入 TPP 8 mL, 精制后的 Py 20 mL, 保持 115  $^{\circ}\text{C}$  加热搅拌 30 分钟。在氮气氛围下, 加入 3 g(0.0173 mol)对氨基苯磺酸粉末反应 6 小左右。反应完成后, 120  $^{\circ}\text{C}$  减压将 NMP 和 Py 蒸出, 冷却后用 4  $^{\circ}\text{C}$  左右的二氯甲烷沉淀并清洗数次。得到的固体样品用浓盐酸清洗数次, 除去与磺酸根络合的 Py, 再用丙酮清洗数次后, 放入真空烘箱内 80  $^{\circ}\text{C}$  干燥(产量 6.5 g, 产率 87.2%)。  $^1\text{H}$  NMR  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, DMSO- $d_6$ ): 0.85 (m, 3H), 1.24 (m, 16H), 1.59 (m, 2H), 2.34 (m, 2H), 7.56(d, 2H), 7.63-7.81(m, 4H), 7.93(d, 2H), 10.17(d, 2H) ppm。 MS (FD):  $m/z$  (%) calcd: 474.2 (100), 475.2 (28.8), 476.2 (4.5); found: 473.50 (100) [M], 474.42 (32), 475.5 (8)。

图 2.10 S2F 的  $^1\text{H}$  NM(a)和 MS(b)谱图。

**S3F:** 向装配有球形冷凝管和通气装置的 250 mL 三口圆底烧瓶中加入化合物 7 5.1 g(0.0116 mol), 精制后的 NMP 110 mL, 通入氮气, 用油浴搅拌加热至 115 °C, 待固体全部溶解后, 加入 TPP 6 mL, 精制后的 Py 20 mL, 保持 115 °C 加热搅拌 30 分钟。在氮气氛围下, 加入 2.4 g(0.0139 mol)对氨基苯磺酸粉末反应 6 小左右。反应完成后, 用丙酮沉淀并清洗数次。得到的固体样品用稀盐酸清洗数次, 除去与磺酸根络合的 Py, 再用去离子水洗数次。将所得样品冷冻干燥 24 小时后, 放入真空烘箱内 80 °C 干燥(产量 5.6 g, 产率 81.4%)。<sup>1</sup>H NMR δ<sub>H</sub> (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 0.85 (m, 3H), 1.25 (m, 16H), 1.60 (m, 2H), 2.35 (m, 2H), 7.56(d, 2H), 7.66-7.82(m, 4H), 7.88-8.10(d, 6H), 10.20(d, 2H), 10.38(s, 1H) ppm。MS (FD): *m/z* (%) calcd: 593.26 (100), 594.26 (36.1), 595.26 (7.8); found: 592.48 (100) [M], 593.46 (42), 594.46 (16)。

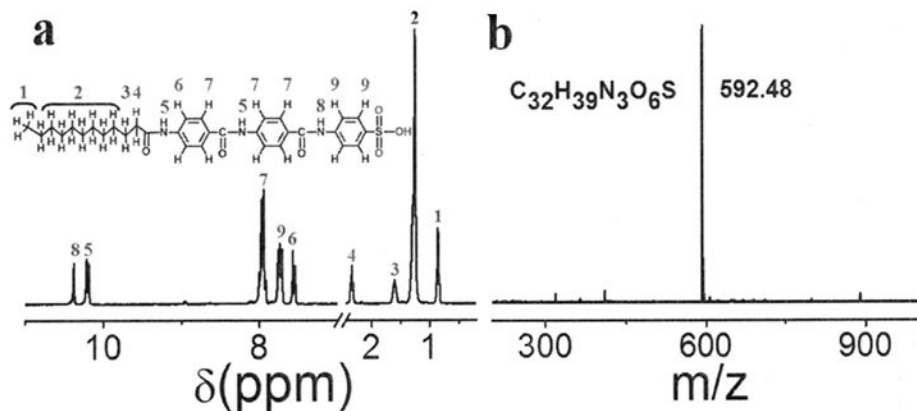
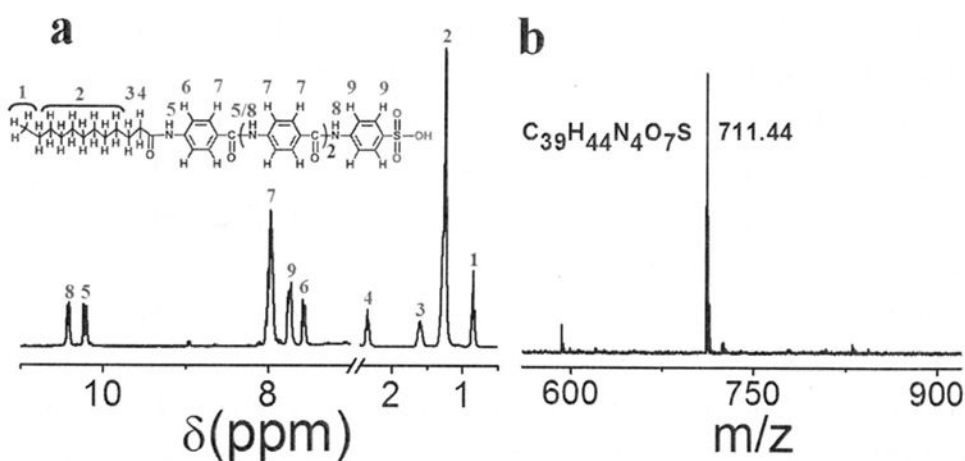
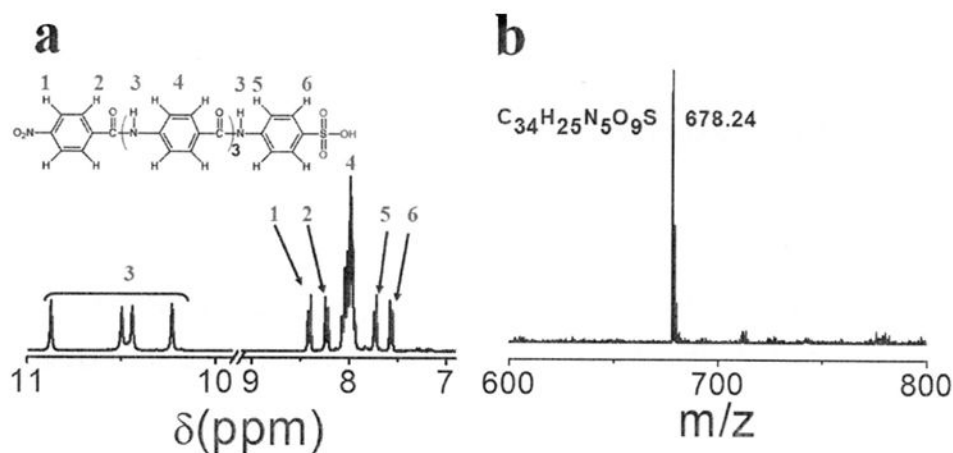


图 2.11 S3F 的 <sup>1</sup>H NM(a)和 MS(b)谱图。

**S4F:** 向装配有球形冷凝管和通气装置的 250 mL 三口圆底烧瓶中加入化合物 7 3.6 g(0.008 mol), 精制后的 NMP 100 mL, 通入氮气, 用油浴搅拌加热至 115 °C, 待固体全部溶解后, 加入 TPP 6 mL, 精制后的 Py 20 mL, 保持 115 °C 加热搅拌 30 分钟。在氮气氛围下, 加入 2.4 g(0.008 mol)化合物 6 的固体粉末反应 6 小左右。反应完成后, 用丙酮沉淀并清洗数次。得到的固体样品用稀盐酸清洗数次, 除去与磺酸根络合的 Py, 再用去离子水洗数次后。将所得样品冷冻干燥 24 小时后, 放入真空烘箱内 80 °C 干燥(产量 4.8 g, 产率 84.1%)。<sup>1</sup>H NMR δ<sub>H</sub> (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 0.85 (m, 3H), 1.25 (m, 16H), 1.60 (m, 2H), 2.35 (m, 2H), 7.58(d, 2H), 7.64-7.83(m, 4H), 7.84-8.10(d, 10H), 10.22(d, 2H), 10.42(d, 2H) ppm。MS (FD): *m/z* (%) calcd: 712.29 (100), 713.30 (43), 714.30 (10.8); found: 711.44 (100) [M], 712.42 (50), 713.42 (17)。

图 2.12 S4F 的  $^1\text{H}$  NM(a)和 MS(b)谱图。

**S5:** 向装配有球形冷凝管和通气装置的 250 mL 三口圆底烧瓶中加入化合物 **8** 6.5 g (0.0124 mol), 精制后的 NMP 140 mL, 干燥 LiCl 2 g, 通入氮气, 用油浴搅拌加热至 115 °C, 待固体全部溶解后, 加入 TPP 6 mL, 精制后的 Py 20 mL, 保持 115 °C 加热搅拌 30 分钟。在氮气氛围下, 加入 2.6 g (0.0150 mol) 对氨基苯磺酸粉末反应 6 小左右。反应完成后, 用丙酮沉淀并清洗数次。得到的固体样品用稀盐酸清洗数次, 除去与磺酸根络合的 Py, 再用去离子水洗数次后。将所得样品冷冻干燥 24 小时后, 放入真空烘箱内 80 °C 干燥 (产量 7.6 g, 产率 90.1%)。  $^1\text{H}$  NMR  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 7.54 (d, 2H), 7.74 (d, 2H), 7.85-8.14 (m, 12H), 8.23 (d, 2H), 8.41 (d, 2H), 10.23 (s, 1H), 10.47 (d, 2H), 10.87 (s, 1H) ppm。 MS (FD):  $m/z$  (%) calcd: 679.14 (100), 680.14 (32.8), 681.14 (9.5); found: 678.24 (100) [M]<sup>+</sup>, 679.24 (43), 680.15 (16)。

图 2.13 S5 的  $^1\text{H}$  NM(a)和 MS(b)谱图。

**S6:** 向装配有球形冷凝管和通气装置的 500 mL 三口圆底烧瓶中加入化合物 **8** 4.8 g(0.009 mol), 精制后的 NMP 200 mL, 高温煅烧除水的 LiCl 3 g, 通入氮气, 用油浴搅拌加热至 115 °C, 待固体全部溶解后, 加入 TPP 10 mL, 精制后的 Py 40 mL, 保持 115 °C 加热搅拌 30 分钟。在氮气氛围下, 加入 2.7 g(0.009 mol) 化合物 **6** 的固体粉末反应 6 小左右。反应完全后, 用丙酮或甲醇沉淀并清洗数次。得到的固体样品用稀盐酸清洗数次, 除去与磺酸根络合的 Py, 再用去离子水洗数次后, 将所得样品冷冻干燥 24 小时后, 放入真空烘箱内 80 °C 干燥 (产量 6 g, 产率 83.7%)。<sup>1</sup>H NMR  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 7.57 (d, 2H), 7.71 (d, 2H), 7.85-8.13 (m, 16H), 8.20 (d, 2H), 8.38 (d, 2H), 10.20 (s, 1H), 10.38-10.50 (m, 3H), 10.84 (s, 1H) ppm。MS (FD): *m/z* (%) calcd: 798.2 (100), 799.2 (45.1), 800.2 (12.3); found: 797.18 (100) [M], 798.2 (52), 799.2 (23)。

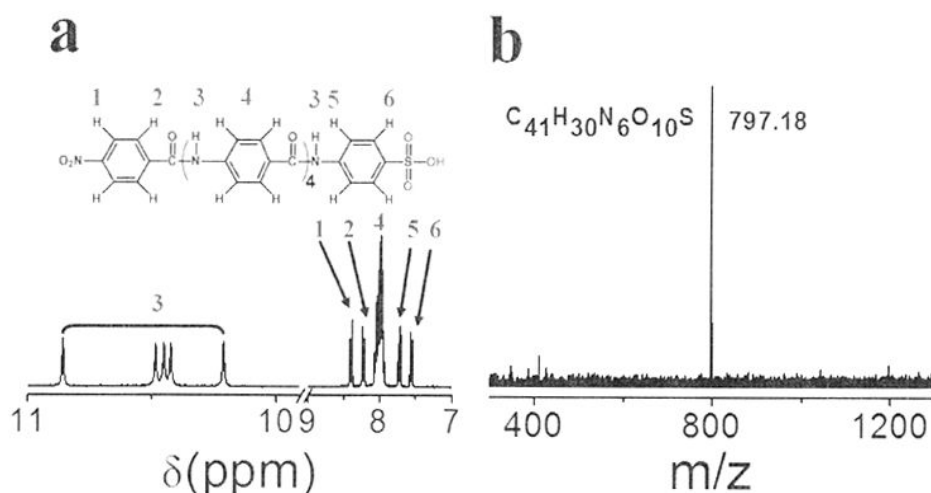


图 2.14 S6 的 <sup>1</sup>H NMR(a)和 MS(b)谱图。

## 2.3 层状材料的制备与表征

### 2.3.1 实验试剂

Sn 和 SnF 系列分子的干燥粉末样品, DMSO (HPLC,  $\geq 99.7\%$ ) 购于阿拉丁试剂(上海)有限公司, 使用前 DMSO 未经任何处理。实验用去离子水是由合肥国家同步辐射实验室提供的去离子水。

### 2.3.2 层状材料的制备过程

SnF 和 Sn 系列不同分子层状材料的制备方法和过程是相同的, 主要过程如下所述。称取 0.3 g 干燥后的粉末样品放入 100 mL 单口圆底烧瓶中, 加入 40 mL DMSO, 用油浴搅拌加热至 115 °C, 待样品完全溶解后, 取出烧瓶自然冷却至室温。将冷却至室温的样品溶液装入离心管, 以 4000 rpm 的速度离心 1 个小时, 然后取上层清液放入 70 mm×Φ30 mm 的玻璃称量瓶中, 将称量瓶置于真空烘箱内抽真空并加热至 80 °C 除去 DMSO 进行重结晶。在 DMSO 的挥发过程中, 样品逐渐从溶剂中析出, 最终在称量瓶底部形成一层片状样品。待 DMSO 除去后, 在此温度下继续保持真空 3 天以除去样品中可能残留的 DMSO。将重结晶得到的片状样品取下放入干燥器中保存以备测试。

SnF 和 Sn 系列不同分子层状材料胶体溶液的制备: 取 2 mg 重结晶得到的片状样品, 放入 2 mL 去离子水中, 通过超声使片状样品分散在去离子水中。将得到的片状样品的胶体溶液放入离心管, 以 4000 rpm 的速度离心 1 个小时除去较大的颗粒。取上层溶液以备测试。

### 2.3.3 实验仪器及表征方法

小角 X 射线散射(SAXS): 小角 X 射线散射实验在本课题组自行搭建的 X 射线衍射仪器上进行。X 射线光源为 30 W 微型光源(Incoatec, GmbH), 采用铜靶辐射模式, 波长( $\lambda$ )为 0.154 nm; 探测器为多丝正比室探测(Bruker Hi-star), 分辨率为 1024 × 1024 像素点, 像素点大小为 105  $\mu$ m, 样品到探测器的距离用牛筋标定为 770 mm。采用欧洲同步辐射装置(ESRF, 法国)的 X 射线处理软件 Fit2D [3] 将小角 X 射线二维散射图样处理成一维散射曲线, 使用积分公式为  $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ , 其中  $q$  为散射矢量的模,  $2\theta$  为散射角,  $\lambda$  为入射 X 射线的波长。实验前将重结晶样品的粉末放入样品池内压成 0.5 mm 左右的薄片, 然后将样品池固定在样品台上进行 X 射线测试。

场发射透射电子显微镜(FETEM): 用于观察样品微观形貌的场发射透射电子显微镜为 JEM-2100(日本电子株式会社, 日本), 加速电压为 200 kV。实验之前, 取一到两滴离心后的胶体溶液滴在碳膜包覆的铜网上, 用滤纸吸去多余溶液后放在红外灯下晾干, 然后将载有样品的铜网放入电镜样品室中进行观察。

### 2.3.4 重结晶样品的结构与形貌

采用小角 X 射线散射(SAXS)对重结晶样品的聚集态结构进行表征分析。图 2.15 是重结晶样品的一维 SAXS 曲线, 由图可以看出所有样品的一维 SAXS 曲线均表现出两个比较明显的散射峰, 通过比较一阶散射峰和二阶散射峰的峰



位  $q_1$  和  $q_2$ , 不难得出  $q_1: q_2 = 1:2$ 。在小角 X 射线散射实验中, 具有这种对应关系的聚集态结构通常被认为是片层状结构。小角 X 射线散射实验的结果表明, 通过简单重结晶的方法我们可以成功制备出对苯酰胺低聚物的层状材料。但是要回答层状形貌是如何形成、分子如何排列的问题, 还需要进一步的研究。

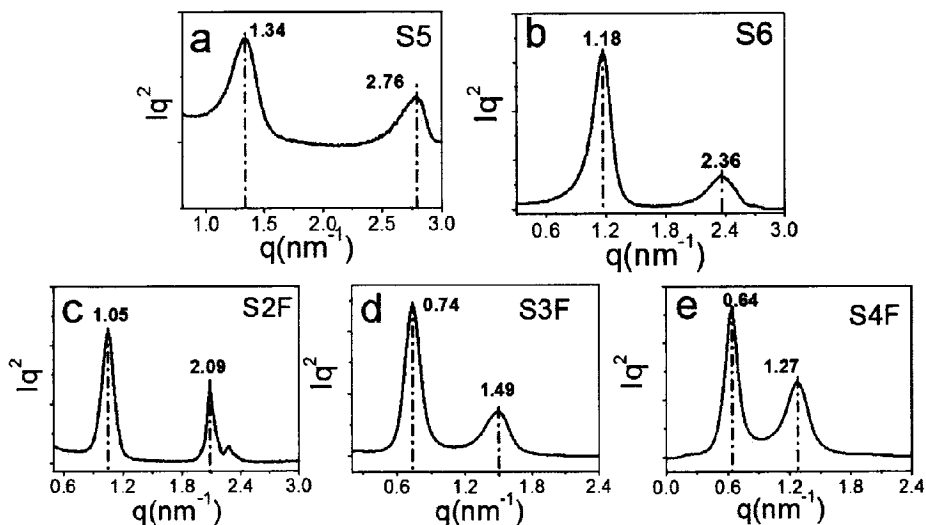


图 2.15 Sn 及 SnF 系列分子重结晶样品的一维 SAXS 曲线。

对于制备的这些层状材料, 是否可以通过适当的溶液或溶剂使其剥离成纳米片层材料呢? 根据对苯酰胺低聚物分子的设计思想, 得到的层状材料含有磺酸根基团, 由于磺酸根基团与水分子之间有强烈的分子间氢键相互作用[4], 因此这些层状材料具有一定的亲水性。那么是否可以使重结晶得到的层状材料在水中进行剥离从而得到对苯酰胺低聚物的纳米片层材料呢? 为了证实这一想法, 我们通过简单超声分散的方法将重结晶得到的层状材料分散在水中, 并采用 TEM 对分散后的样品形貌进行表征, 如图 2.16 所示。由图可以看出, 在所有样品的 TEM 图片中均可以观察到纳米片层的存在, 并且由 S4F、S5 及 S6 分子形成的纳米片层比 S2F 及 S3F 分子形成的更为均匀, S6 分子的纳米片层分散的最为均匀。TEM 实验结果说明制备的对苯酰胺低聚物层状材料确实可以在水中形成纳米片层。但是这里需要注意的是, 仅仅通过 TEM 实验, 我们无法确定形成的纳米片层是来自层状材料的剥离还是对苯酰胺低聚物分子溶解-重新自组装形成的。要解释这一问题还需要进一步的实验。

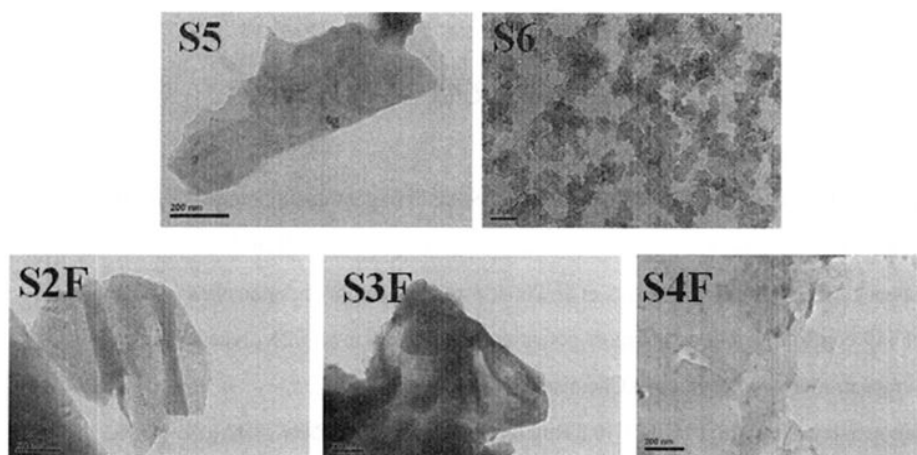


图 2.16 Sn 及 SnF 系列分子重结晶样品在水中形成的纳米片层的 TEM 图片(所有图片的标尺均为 200 nm)。

## 2.4 本章小结

本章中，我们设计了 SnF 和 Sn 两个系列的对苯甲酰胺低聚物分子，通过溶液可控缩聚的方法分步合成了这两个系列的分子，核磁氢谱和质谱测试结果表明得到的目标分子具有很高的纯度和单分散性。采用重结晶的方法成功得到对苯甲酰胺低聚物的层状材料，通过超声将层状材料分散在水中可以得到对苯甲酰胺低聚物的纳米片层。但是层状材料及纳米片层的形成机理需要进一步的实验来进行确认。

## 参考文献

- [1] Abbel R, Frey H, Schollmeyer D, et al. 2005. Soluble oligoamide precursors-A novel class of building blocks for rod-coil architectures[J]. Chem. Eur. J., 11: 2170-2176.
- [2] Kassack MU, Braun K, Ganso M, et al. 2004. Structure-activity relationships of analogues of NF449 confirm NF449 as the most potent and selective known P2X<sub>1</sub> receptor antagonist[J]. European Journal of Medicinal Chemistry, 39: 345-357.
- [3] Hammersley AP. 1998. FIT2D V10.3 Reference Manual V4.0 ESRF98HA01T. 1-306.
- [4] Steiner T. 2002. The hydrogen bond in the solid state[J]. Angew. Chem. Int. Ed., 41, 48-76.

## 第3章 S6层状材料的膨胀及回复过程研究

### 3.1 前言

层状材料是指具有层板叠加结构的三维材料,粘土矿物[1, 2]、石墨[3, 4]、层状双金属氢氧化物[5, 6]等是其中比较具有代表性的层状材料。在一定条件下,可以使得某些化学物质进入层状材料的片层之间,在不破坏片层层内结构的情况下使层状材料的片层相互分开,最终被剥离成构成层状材料的最基本的二维纳米片层[7, 8]。剥离得到的二维纳米片层具有完善的二维晶体结构,厚度在纳米尺度范围内而横向尺寸却可以达到甚至超过微米尺度[9, 10]。通过剥离层状材料制备二维纳米材料不仅快速高效而且具有很高的可扩展性,同时还会使得层状材料的光电性质在剥离的二维纳米材料中得到加强。通过剥离法制备的二维纳米材料在诸多领域都有着巨大的潜在应用价值,如催化[11-14]、电池[15, 16]、药物释放[17, 18]及高分子纳米复合材料[19-21]等。此外,由于层状材料可以被膨胀的特性,一些功能性的化学物质可以被插入到层状材料的片层之间,从而得到不同的多功能材料。通过这种插层方法得到的多功能材料不仅同时具有层状材料和插入物质的某些功能,而且还具有比较规整的交替层状结构。至今,插层多功能材料在插层杂化材料[22]、生物探测器[23]、杂化光催化剂[24]和能源[25]等领域引起了广泛的研究兴趣。

无论是插层材料的制备还是层状材料的剥离都和层状材料的膨胀过程有着密不可分的关系,因此了解层状材料的膨胀是如何进行的对于推动层状材料及剥离的二维纳米材料的应用和研究有着十分重要的意义。当层状材料与溶剂或溶液接触的时候,溶剂或溶质分子通过一定的相互作用如离子交换进入层状材料的片层之间,从而引起层状材料的膨胀。当膨胀过程进行一定程度的时候,层状材料的片层之间不再有相关性,从而形成剥离的二维纳米片层[9]。尽管这种片层膨胀过程在粘土矿物[26, 27]、沸石[28]及层状钛酸盐[9, 29]等层状材料中都有一定的研究,但是要真正了解这一过程仍然有许多的问题亟须解决:1、见诸报道的关于层状材料膨胀过程的研究主要集中在无机层状材料,鲜有关于有机层状材料膨胀过程的研究报道。这是因为具有规整片层结构的有机层状材料难以制备,而且不能像无机层状材料那样可以直接从自然界中获取。另外,有机层状材料中片层的构建驱动力一般都是比较弱的分子间作用力,比如范德华力等。这种弱作用力构建起来的片层结构并不稳定,在膨胀过

程中,层间和层内结构的破坏几乎是同时发生的,因此无法跟踪有机层状材料的膨胀过程。2、层状材料的膨胀过程常常在悬浮液体系中发生的,有时甚至会伴随着晶体的溶解和重建过程,这进一步增加了检测膨胀过程的难度。因此,需要一个行之有效的手段同时检测膨胀过程中片层结构和层内晶体结构的变化。

在本章中,我们基于 S6 分子制备了具有良好片层取向结构的有机层状材料,采用去离子水对 S6 层状材料进行膨胀,同时利用小角/宽角 X 射线散射联用检测的手段原位跟踪 S6 层状材料在膨胀过程中片层结构和层内晶体结构的变化。结果表明,通过与 S6 分子磺酸根之间的氢键相互作用,水分子可以轻易进入 S6 层状材料片层之间的空隙,但是水分子的进入并不会破坏片层内部的晶体结构。在室温下,通过水份挥发的方法可以使水分子从膨胀的 S6 层状材料片层间的空隙中逸出,水分子的逃逸过程同样不会破坏片层内部的晶体结构,从而使 S6 层状材料从膨胀状态回复到初始状态。此外,通过控制 S6 层状材料吸入的水份,可以在纳米尺度范围内对 S6 层状材料的层间距进行调控。

## 3.2 实验部分

### 3.2.1 实验试剂

S6 粉末样品:无水乙醇(化学纯)购自于上海国药集团化学试剂有限公司,直接使用,未经任何处理;实验用去离子水是由合肥国家同步辐射实验室提供的去离子水。

### 3.2.2 样品制备

S6 层状材料的制备:称取 0.3 g 干燥后的 S6 粉末样品放入 100 mL 单口圆底烧瓶中,加入 40 mL DMSO,用油浴搅拌加热至 115 °C,待样品完全溶解后,取出烧瓶自然冷却至室温。将冷却至室温的样品溶液装入离心管,以 4000 rpm 的速度离心 1 个小时,然后取上层清液放入 30 mm×Φ70 mm 的玻璃称量瓶中,将称量瓶置于真空烘箱内抽真空并加热至 80 °C 除去 DMSO 进行重结晶。在 DMSO 的挥发过程中,样品逐渐从溶剂中析出,最终在称量瓶底部形成一层片状样品。待 DMSO 除去后,在此温度下继续保持真空 3 天以除去样品中可能残留的 DMSO。将重结晶得到的 S6 片状样品取下放入干燥器中保存以备测试,实验之前,将片状样品切成长 3 mm,宽 1.2 mm 的长方形样条以备测试。

### 3.2.3 实验仪器及表征方法

小角/宽角 X 射线散射(SAXS/WAXD)联用装置:小角/宽角 X 射线散射(SAXS/WAXD)联用检测实验在本课题组自行搭建的 X 射线衍射仪器上进行。光源为 30 W 微型光源(Incoatec, GmbH),采用铜靶辐射模式,波长( $\lambda$ )为 0.154 nm;小角探测器为多丝正比室探测(Bruker Hi-star),分辨率为  $1024 \times 1024$  像素点,像素点大小为 105  $\mu\text{m}$ ,样品到探测器的距离用牛筋标定为 780 mm。小角 X 射线二维散射图样由 Fit2D 软件处理成一维散射曲线,使用积分公式为  $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ ,其中  $q$  为散射矢量的模, $2\theta$  为散射角, $\lambda$  为入射 X 射线的波长。宽角探测器为一维气体探测器(PSD-50M, M. Braun GmbH, 德国),分辨率为 80  $\mu\text{m}$ ,采用的保护气为 90%氩气和 10%甲烷组成的混合气体。样品在一维衍射曲线上的峰位采用等规聚丙烯(iPP)进行标定。

二维宽角 X 射线衍射(2D WAXD):二维宽角 X 射线衍射在合肥国家同步辐射实验室 X 射线衍射和散射站(NSRL, U7B)上进行。光源为同步辐射光源,波长( $\lambda$ )为 0.140 nm,探测器是 Mar345 CCD,分辨率为  $2300 \times 2300$  像素点,像素点大小为 150  $\mu\text{m}$ 。样品到探测器的距离用等规聚丙烯标定(iPP)为 350 mm。采用 Fit2D 软件将 X 射线二维衍射图样处理成一维衍射曲线。

场发射扫描电子显微镜(FESEM):用于观察样品截面形貌的场发射扫描电子显微镜为 Sirion200(FEI, 美国),加速电压为 5 kV。S6 层状材料膨胀截面样品的制备过程如下所述:取一块 S6 的片状样放在载玻片上,用微量进样器向其加入一定量的去离子水,待水完全被吸收后立刻用液氮冻住,然后放入冷冻干燥机中冷冻干燥除去水份,使膨胀后的形貌保存下来。实验之前所有待测样品镀金预处理 30 s。

场发射透射电子显微镜(FETEM):用于观察样品微观形貌的场发射透射电子显微镜为 JEM-2100(日本电子株式会社,日本),加速电压为 200 kV。测试之前,取一定量的重结晶样品放入离心管中,加入无水乙醇中,超声使样品均匀地分散在无水乙醇中,以 4000 rpm 的速度离心 5 min 除去较大的颗粒。取一到两滴上层分散液滴在碳膜包覆的铜网上,用滤纸吸去多余溶液后放在红外灯下晾干,然后将载有样品的铜网放入电镜样品室中进行观察

### 3.2.4 实验过程

膨胀实验:取约 9 mg 左右的长方形样条,层层叠放入自制的样品池中(如图 3.1 所示),通过微量进样器向叠加好的样品加入一定量的去离子水,然后将样品池密封,放置 20 min,以使片层之间能够被水分子均匀的膨胀。之后将样

品池放入固定底座内在室温下进行 X 射线检测。如此重复以上步骤多次,直到实验完成,每次数据采集时间为 20 min。

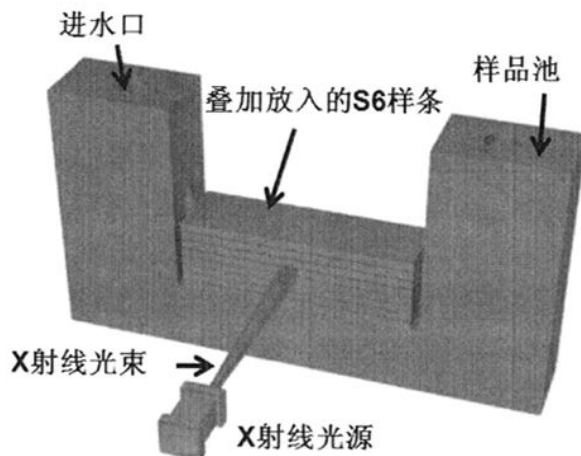


图 3.1 小角/宽角 X 射线散射(SAXS/WAXD)联用检测实验示意图

膨胀回复实验:取约 3 mg 左右的长方形样条,层层叠加放入自制的样品池中(如图 3.1 所示),通过微量进样器向叠加好的样品加入 15  $\mu\text{L}$  的去离子水,然后将样品池密封,放置 30 min,以使片层之间能够被水分子均匀的膨胀。然后将样品池密封口打开,放入固定底座内,在 25  $^{\circ}\text{C}$  下让水份挥发并进行 X 射线跟踪检测。

### 3.3 结果与讨论

#### 3.3.1 S6 片状样品的形貌与结构

图 3.2a 所示的为重结晶得到的 S6 片状样品的普通相机图片,采用场发射扫描电子显微镜(FESEM)进一步对其截面进行表征,如图 3.2b 所示。从 FESEM 图片中可以看出比较清晰的多层结构的形貌,片层之间沿着片层的法线方向进行叠加,这说明经过重结晶过程,S6 分子通过分子间相互作用形成了层状形貌。由于溶剂挥发过程中,样品内部会产生一定的内应力,而这些内应力在样品制备过程无法完全释放,最终会部分残留在样品当中使得片层扭曲,从而形成我们观察到的扭曲层状结构。此外,S6 样品的 FETEM 图片同样显示了片层状的形貌,由于 S6 片状样品不会被无水乙醇膨胀或溶解,因此可以判定这些片层状的结构直接反映出 S6 样品的形貌,进一步确定了层状结构的形成。

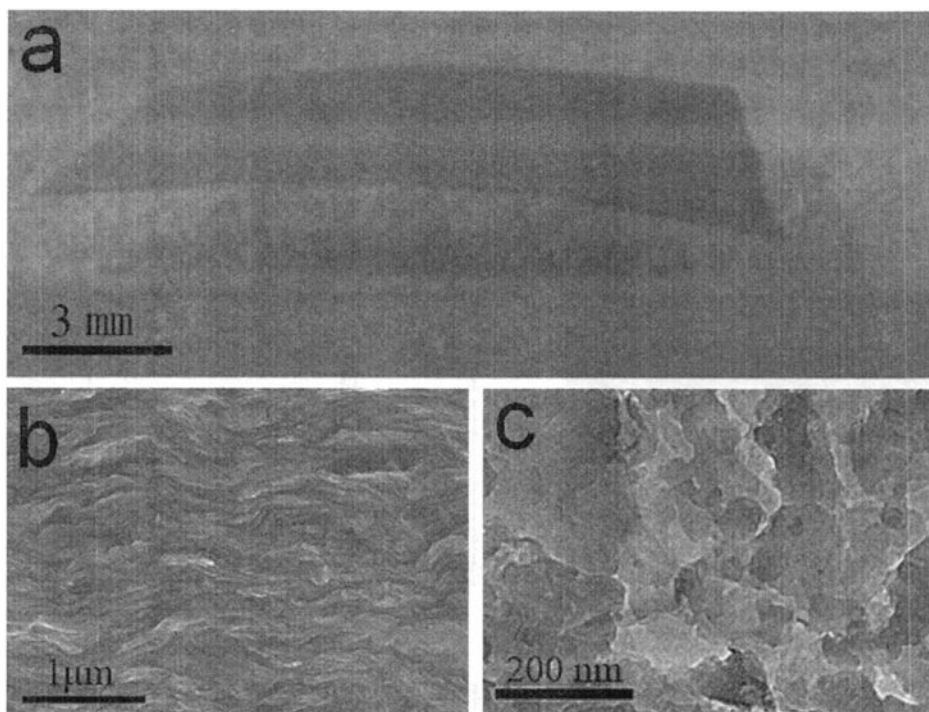


图 3.2 (a) S6 片状样品的照片; (b) 膨胀前 S6 片状样品的横截面 FESEM 图片; (c) 膨胀前 S6 片状样品的 FESEM 图片。

采用小角和宽角 X 射线衍射 (SAXS 和 WAXD) 对 S6 层状材料的片层结构和层内晶体结构作进一步的表征分析。图 3.3a 为 S6 层状材料的二维 SAXS 图样, 从图中可以观察到沿着经线方向取向良好的散射信号, 这表明 S6 层状材料是由纳米片层沿着片层的法线方向进行叠加组成的, 该结果与 FESEM 实验得到的结果是一致的。通过 Fit2D 软件, 将二维 SAXS 图片处理成一维散射曲线, 如图 3.3b 所示。从图中可以观察到两个明显的散射峰, 峰位分别位于  $q = 1.18 \text{ nm}^{-1}$  和  $2.36 \text{ nm}^{-1}$ 。两个散射峰的  $q$  值比为 1: 2, 在小角 X 射线散射实验中, 这意味着层状结构的形成。同时, 一阶散射峰的  $q$  值对应着片层材料的长周期  $L$ , 根据公式  $L = 2\pi/q$ , 可以算出 S6 片层材料的长周期为 5.32 nm。通过 WAXD 对 S6 层状材料的晶体结构进行表征, 如图 3.3c 所示。从图中可以观察到沿着赤道方向取向的二维 WAXD 衍射信号, 这意味着 S6 分子采用一种单轴定向排列的方式形成片层结构。在积分得到的一维 WAXD 曲线中 (图 3.3d) 可以观察到两个明显的衍射峰, 其衍射角度  $2\theta$  分别为  $20.2^\circ$  和  $23.5^\circ$ , 由布拉格公式  $d = \lambda / 2\sin\theta$  ( $d$  为晶面间距,  $\lambda$  为 X 射线波长), 得到对应的晶面间距分别为 4.38 和 3.70 Å。这一结果与文献 [30-32] 记录的对苯甲酰胺低聚物 (oligo(*p*-benzamide), OPBA) 和聚对苯甲酰胺 (poly(*p*-benzamide), PBA) 晶体的 WAXD 峰位及晶面间距是一



致的，分别归属于正交晶型 (orthorhombic crystal) 的 (110) ( $2\theta = 20.2^\circ$ ) 和 (200) ( $2\theta = 23.5^\circ$ ) 晶面。这说明 S6 分子在层内晶体中的排列方式与 OPBA 和 PBA 分子在晶格内的排列方式是相同的，为反平行排列。从 FETEM (图 3.2c) 选区电子衍射 (SAED) 花样 (图 3.3d 中的插图) 也可以观察到两个明显的衍射环，经过计算，这两个衍射环对应的晶面间距与 WAXD 得到的数据一致，进一步确定 S6 层状材料片层内部的晶体结构为 S6 分子反平行排列形成的正交晶型。

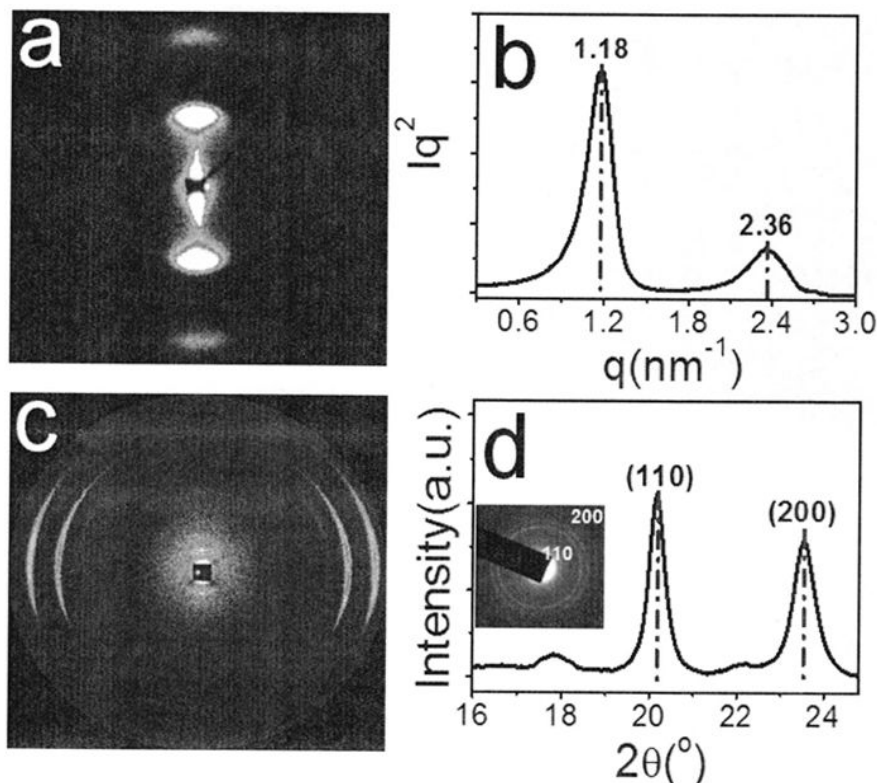


图 3.3 二维小角(a)和宽角(c)X射线衍射图及对应的一维小角(b)和宽角(d)积分曲线。插图为透射电子显微镜选区电子衍射(SAED)图片。

### 3.3.2 S6 层状材料的膨胀过程

采用小角和宽角 X 射线联用的方法对 S6 层状材料膨胀过程中片层结构和层内晶体结构的变化进行跟踪检测。如图 3.4 中的二维 SAXS 图所示，随着层状材料吸入水份含量的增加，散射信号逐渐变得模糊，这说明片层之间的相关性在慢慢减弱。但是经线方向上散射信号的取向在膨胀过程并未发生改变，这表明取向的片层叠加方式未遭到破坏。通过对应的一维曲线(图 3.4a)可以看出，随着层状材料吸入水份含量的增加，一阶峰的  $q$  值逐渐向低  $q$  值方向移动，并伴随着峰位的展宽和峰强的减弱。与此同时，二阶峰的位置也向低  $q$  区移动，

并逐渐减弱消失。这些结果表明,随着水份含量的增加这些片层被慢慢地分开,片层之间的相关性在逐渐消失。结合一阶峰的  $q$  值,通过公式  $L=2\pi/q$ ,计算出层状材料不同膨胀程度下的长周期  $L$ ,并将其与水份含量 ( $C_{water}$ ) 之间的关系绘制成曲线,如图 3.4b 所示。由图可知,  $C_{water}$  从 0% 增加到 76.9%,  $L$  从 5.32 nm 逐渐上升至 12.78 nm,但是这种上升关系并非线性,这暗示着 S6 层状材料的膨胀机理可能不是单一的。

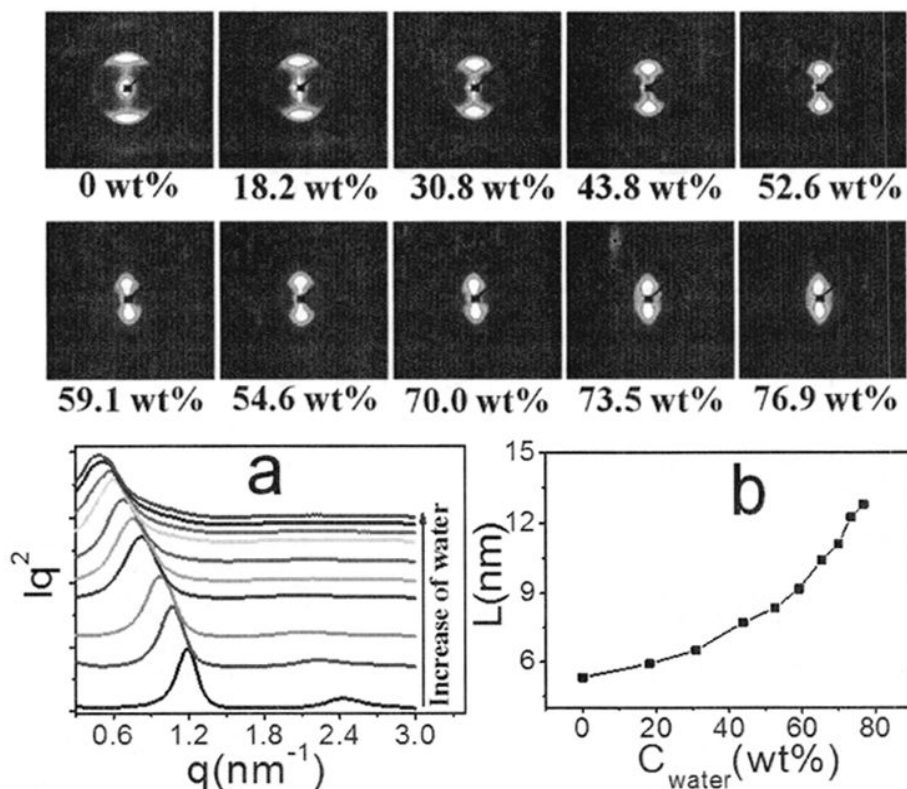


图 3.4 (a) 膨胀过程中采集的二维 SAXS 图样及积分得到的一维曲线; (b) 膨胀过程中层状材料长周期与水份含量的关系曲线。

由于实验过程采用 SAXS/WAXD 联用检测技术,在 SAXS 跟踪膨胀过程中片层间距变化的同时, WAXD 也记录下了片层晶体结构的变化。由图 3.5a 可以看出,随着层状材料内部水份含量的增加,(110)和(200)晶面的衍射峰位并没有发生很明显的改变,这说进入片层之间的水分并未导致片层晶体结构的改变。结合(110)和(200)衍射峰的  $2\theta$  值,通过布拉格公式  $d = \lambda / 2\sin\theta$ ,计算出片层材料不同膨胀程度下的晶面间距  $d$ ,并将其绘制成曲线放入图 3.5b 中。由图可知,在  $C_{water}$  增加过程中,  $d_{110}$  和  $d_{200}$  的值几乎没有发生变化,进一步肯定了膨胀过程中片层晶体结构并未发生改变。根据一维 WAXD 曲线,通过 Origin 软件中的高斯多峰拟合,得到半峰宽 (full width at half maximum, FWHM) 的值,并将

其在膨胀过程中的变化绘制成一维曲线,如图 3.5c 所示。随着  $C_{water}$  的增加,(110)和(200)峰的 FWHM 在分别降低  $0.13^\circ$  和  $0.23^\circ$  之后,进入一个平台区域。FWHM 的下降说明片层晶体结构在膨胀过程中变得更加完善,并未因为水分子的存在而发生溶解或破碎的现象。

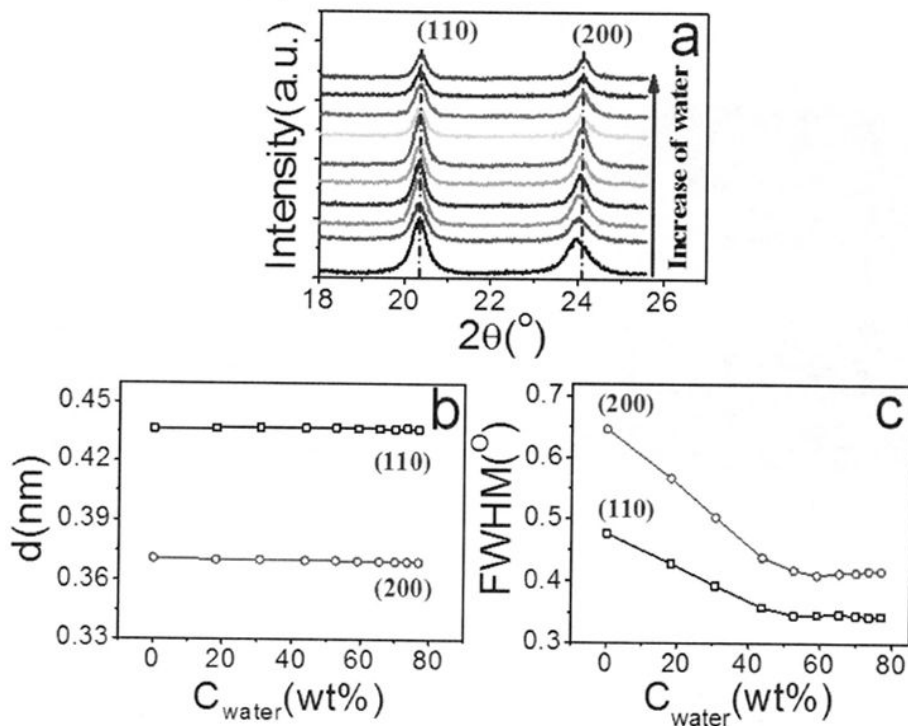


图 3.5 膨胀过程中一维 WAXD 曲线(a)及晶面间距( $d$ ) (b)和半峰宽(FWHM) (c)的变化。

为了确认这一结果,采用二维 WAXD 对膨胀过程中片层晶体结构的变化作进一步的研究。为了便于观察,我们将二维 WAXD 衍射信号区域放大,如图 3.6 所示。由二维 WAXD 图可以看出,在膨胀过程中由于水的散射,衍射信号在逐渐减弱,但是仍然保持沿子赤道方向上的取向,这说明 S6 分子在片层内部单轴取向排列的方式未发生改变。从一维积分曲线(图 3.6a)中可以观察到在膨胀过程中,(110)和(200)峰位未发生明显变化,根据公式  $d = \lambda / 2\sin\theta$ ,可知相应的晶面间距也未发生改变。这一结果与 SAXS/WAXD 联用检测实验得到的结果是一致的。进一步对 FWHM 进行分析(图 3.6b),发现其变化规律与图 3.5c 所示的几乎完全一致:随着  $C_{water}$  的增加,(110)和(200)峰的 FWHM 在分别降低  $0.12^\circ$  和  $0.21^\circ$  之后,进入一个平台区域。

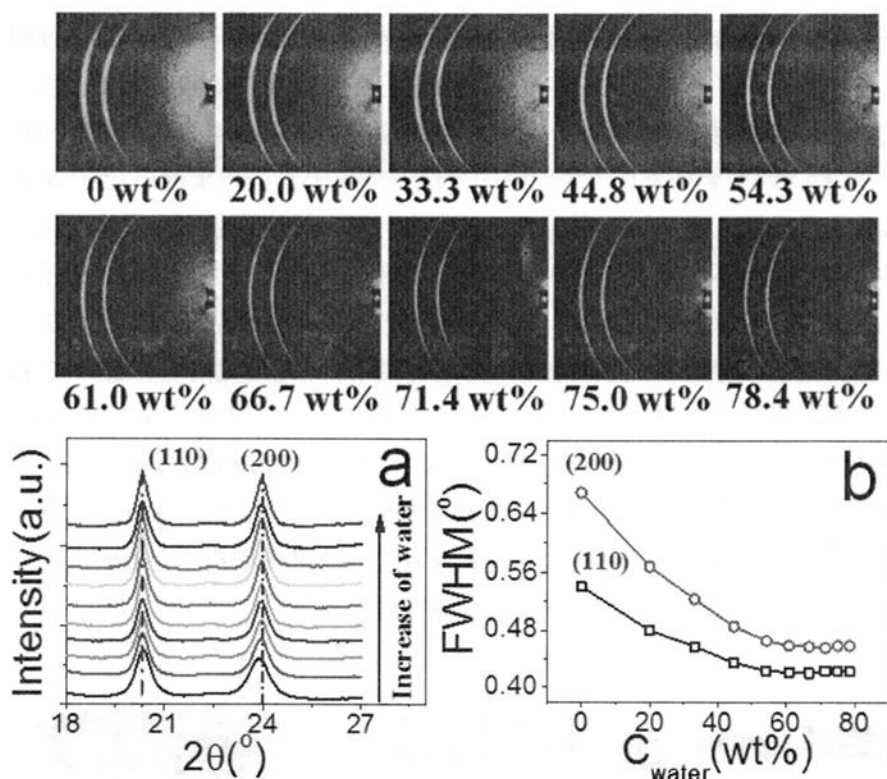


图 3.6 (a)膨胀过程中采集的二维 WAXD 图及积分得到的一维曲线;(b)膨胀过程中 FWHM 与水份含量的关系曲线。

那么,水分子是如何将层状材料的片层膨胀开的呢?由第二章分子设计合成部分的内容可以知道,S6分子的其中一个端基为磺酸根。在重结晶过程中,S6分子通过分子之间的作用力采取反平行排列的方式形成层状结构,这一结构的建立使得磺酸根基团均匀地分布在片层的两个表面上,如图 3.7a 所示。当与水接触的时候,由于磺酸根基团和水之间有强烈的氢键相互作用 [33],水分子会进入片层之间的空隙,并在片层表面亲水性基点即磺酸根周围形成非连续的水分子团簇从而使片层之间相互分开 [34-36],如图 3.7b 所示。随着水分子的不断加入,水分子团簇不断长大,片层不断地被膨胀开。伴随着水分子团簇的生长,这些团簇还会不断向周围扩展,最终相互连接起来在片层之间形成连续的水相,此时继续增加水份含量只能令水层不断增厚,如图 3.7c 所示。由于这两种水相形成的过程不同,所以从 SAXS 得到长周期  $L$  随着  $C_{water}$  增加呈非线性上升趋势(图 3.4b)。此外,在与水分子接触的时候,磺酸根会发生电离形成磺酸根阴离子( $SO_3^-$ ),由于离子之间的静电排斥作用,这一过程会有利于片层之间的膨胀以及水分子的进入。

在讨论 S6 层状材料截面形貌的时候,我们提到在重结晶过程中由于溶剂的挥发会在样品内部产生残余内应力从而使片层扭曲,最终形成扭曲的层状形貌。

在膨胀过程中,水分子不断进入片层之间,导致片层之间相互分离,这一过程为内应力释放提供了条件。随着膨胀过程的进行,样品内部的残余内应力逐渐被释放掉,片层变得越来越平坦,这意味着片层的晶体结构越来越规整,而这一现象在 WAXD 实验中表现为衍射峰的半峰宽 (FWHM) 值越来越小。当片层之间的水分子形成连续水相后,内应力会被完全释放,片层形貌不再发生变化,因此半峰宽的值也不再发生变化从而进入平台区域 (图 3.5c 和 3.6b)。为了验证这一结论,我们采用 FESEM 对层状材料膨胀前后的截面形貌进行对比分析。从 FESEM 图片可以看出,层状材料在被水分子膨胀后,先前扭曲的片层 (图 3.7d) 沿着水平方向铺展,变得较为平坦,如图 3.7e 所示。这一结果与 WAXD 实验得出的结论是一致的。结合膨胀过程的 SAXS/WAXD 和 FESEM 实验结果,可以得出这样一个结论: S6 层状材料可以被水膨胀,即水分子可以进入片层之间的空隙将片层相互分开,并且在这一过程中片层内的晶体结构不会被破坏。这一结论也暗示了 S6 层状材料在水中剥离的可能性。

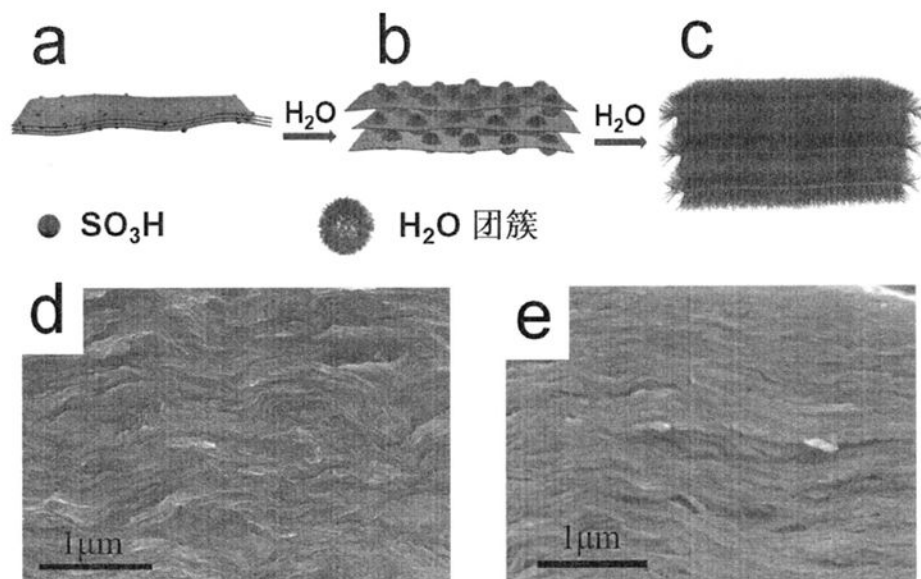


图 3.7 S6 层状材料膨胀过程示意图 (a-c); 膨胀前 (d) 和膨胀后 (e) 片层材料截面的 FESEM 图片。

### 3.3.3 S6 层状材料的膨胀回复过程

在对 S6 层状材料膨胀过程的研究中,我们发现了一个值得注意的现象:通过缓慢脱水可以使 S6 层状材料从膨胀状态回复到初始状态。同样采用 SAXS/WAXD 联用检测的实验手段对 S6 层状材料的膨胀回复过程进行研究。如图 3.8 中的二维 SAXS 图所示,随着层状材料内部水份的挥发,散射斑点逐渐变得清晰,这说明由于层间水分子的减少,片层之间的相关性在慢慢增加。

同时处在经线方向上的散射信号的取向在回复过程也未发生改变, 这表明取向的片层叠加方式未因为水分子的逃逸而发生改变。通过对应的一维曲线(图 3.8a)可以看出, 随着片层样品中水份含量的减少, 一阶峰的  $q$  值逐渐向高  $q$  值方向移动, 并且峰形变得更加尖锐清晰。与此同时, 二阶峰也逐渐清晰, 并向高  $q$  值方向移动。这些结果表明, 由于水分子从片层之间逃逸, 片层之间的空隙在缓慢收缩, 片层之间的相关性也在逐渐增强。结合一阶峰的  $q$  值, 通过公式  $L=2\pi/q$ , 计算出片层材料不同回复程度下的长周期  $L$ 。由于无法得知回复过程中水份含量的变化, 只能将  $L$  对时间进行作图, 如图 3.4b 所示。由图可知, 随着时间的增加, 水份含量从 83.3% 下降至 0%,  $L$  从 14.95 nm 下降至 5.32 nm, 其变化规律同样也是非线性的。

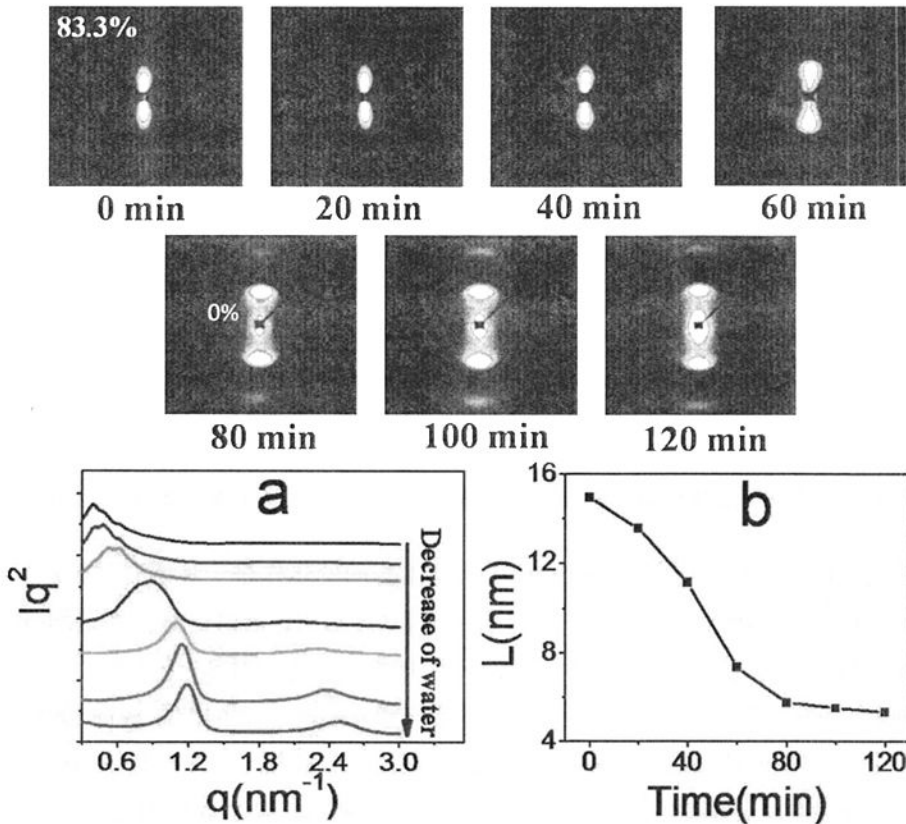


图 3.8 (a) 膨胀回复过程中采集的二维 SAXS 图及积分得到的一维曲线; (b) 膨胀过程中层状材料长周期随时间的变化曲线。

通过对 SAXS/WAXD 联用检测过程中得到的 WAXD 数据进行分析, 可以知道 S6 层状材料片层内晶体结构在回复过程中的变化。由图 3.9a 可以看出, 随着层状材料层间水分子的逃逸, (110)和(200)晶面的衍射峰位并没有发生很明显的改变, 这说回复过程中片层内晶体结构的并未改变。将层状材料不同膨胀



程度下的晶面间距  $d$  计算后对时间进行作图, 如图 3.9b 所示。由图可知, 随着时间的增加,  $d_{110}$  和  $d_{200}$  的值几乎没有发生变化, 进一步肯定片层晶体结构在回复过程中并未发生改变。将层状材料回复过程中 FWHM 的变化也对时间进行作图, 绘制成一维曲线, 如图 3.9c 所示。水份挥发过程中, (110)和(200)峰的 FWHM 分别经过一个平台区上升至另一个平台区, 其值分别增加了  $0.12^\circ$  和  $0.20^\circ$ 。FWHM 的上升说明在回复过程中, 片层的形貌因为水分子的挥发而受到破坏。

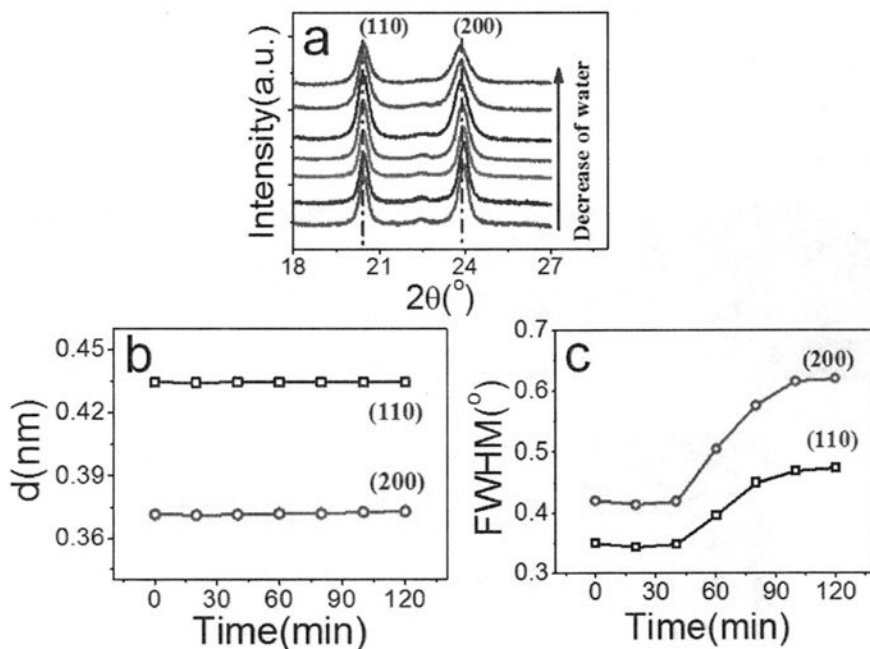


图 3.9 回复过程中一维 WAXD 曲线(a)及晶面间距( $d$ ) (b)和半峰宽(FWHM) (c)的变化。

采用二维 WAXD 对回复过程中片层晶体结构的变化作进一步研究, 发现了同样的规律。由二维 WAXD 图可以看出, 在回复过程中, 衍射信号在逐渐增强并始终保持沿赤道方向上的取向, 这说明水分子的逃逸未对 S6 分子在片层内部单轴取向的排列方式造成影响。这一结果与膨胀实验得到的结果相同(如图 3.6a)。从一维积分曲线(图 3.10a)可以观察到在回复过程中, (110)和(200)峰位未发生明显变化, 即晶面间距未发生改变。这一结果与 SAXS/WAXD 联用实验得到的结果的是一致的。进一步对 FWHM 进行分析(图 3.10b), 发现其变化规律与图 3.9c 所示的几乎完全一致: 随着时间的增加, (110)和(200)峰的 FWHM 在分别增加  $0.12^\circ$  和  $0.23^\circ$  之后, 从一个平台区域进行另一个平台区域。

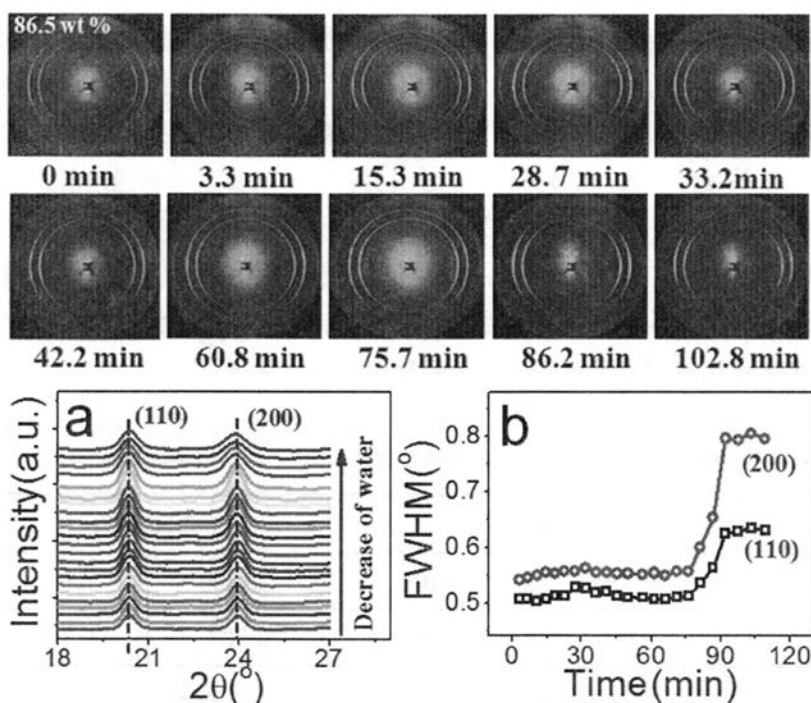


图 3.10 (a)回复过程中采集的二维 WAXD 图及积分得到的一维曲线；(b)回复过程中 FWHM 随时间变化的曲线。

通过对比回复实验前后 SAXA/WAXD 联用实验得到的 SAXS 和 WAXD 数据可以进一步说明 S6 层状材料的回复程度以及回复过程是否会对层状材料的结构造成影响。如图 3.11a 所示，回复实验前后的 SAXS 一维曲线的一阶峰和二阶峰的位置基本没有变化，由公式  $L = 2\pi/q$  可知层状材料的长周期并没有发生改变。此外，WAXD 也得到同样的结果（如图 3.11b），回复实验前后 (110) 和 (200) 衍射峰的位置没有明显的变化，片层内的晶体结构也未因脱水而发生改变。以上结果表明脱水过程并未对 S6 层状材料的结构产生破坏性的影响。

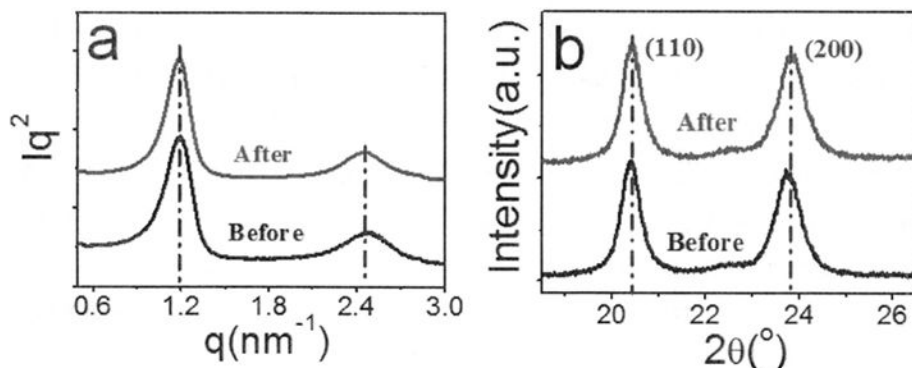


图 3.11 回复实验前后片层材料的 SAXS (a) 和 WAXD (b) 一维曲线。



对以上结果进行定量化的分析, 可以更加清楚的了解层状材料的结构在回复实验前后的变化, 如表 3.1 所示。由结果可知, 回复实验前后层状材料的长周期  $L$  没有发生变化, 并且一维 SAXS 曲线一阶散射峰半峰宽 (FWHM) 的值在实验前后几乎保持一致, 也就是说 S6 层状材料可以从膨胀状态通过脱水过程完全回复到初始状态。回复实验前后一维 WAXD 曲线中的 (110) 和 (200) 衍射峰对应的晶面间距 ( $d$ ) 及半峰宽 (FWHM) 的值同样没有明显改变, 这意味着片层内的晶体结构并未受到脱水过程的影响。从以上分析结果可知, S6 层状材料可以从膨胀状态通过脱水过程完全回复到初始状态。

表 3.1 回复实验前后片层材料长周期  $L$ 、SAXS 一维曲线一阶峰 ( $q_1$ ) 的半峰宽 (FWHM) 和 WAXD 一维曲线 (110) 和 (200) 衍射峰的晶面间距 ( $d$ ) 及半峰宽 (FWHM)。

SAXS	$L$ (nm)		FWHM ( $^\circ$ )	
	Before	After	Before	After
$q_1$	5.32	5.32	0.203	0.204
WAXD	$d$ (nm)		FWHM ( $^\circ$ )	
	Before	After	Before	After
(110)	0.428	0.429	0.466	0.470
(200)	0.365	0.365	0.612	0.615

那么 S6 层状材料是如从通过脱水从膨胀状态回复到初始状态的呢? 为了说明这一问题, 我们将膨胀实验和回复实验过程中 SAXS/WAXD 联用检测得到的数据进行对比。由于层状材料长周期  $L$  在膨胀和回复过程中的变化是与片层之间的水含量直接相关的, 因此我们将长周期  $L$  转换成片层之间的真实水浓度  $C_{water}^*$ , 转换公式为  $C_{water}^* = (L - L_0) / (L + (\rho_{PBA} - 1)L_0)$ , 其中  $L_0$  为初始长周期, 即 5.32 nm,  $\rho_{PBA}$  为聚对苯甲酰胺 (PBA) 的密度, 其值为  $1.48 \text{ g/cm}^3$  [32]。将膨胀 (swelling) 和回复 (deswelling) 过程中 SAXA/WAXD 联用检测得到的片层晶体的晶面间距 ( $d$ ) 和半峰宽 (FWHM) 对  $C_{water}^*$  进行作图, 结果如图 3.12 所示。由图 3.12a 可知, 随着片层中水含量的增加及减少, (110) 和 (200) 晶面的晶面间距均无明显变化, 水分子在片层之间的进出并不会改变片层的晶体结构。从图 3.12b 可以看出, (110) 和 (200) 宽角衍射峰的 FWHM 几乎是可逆的。在膨胀过程中, FWHM 随着  $C_{water}^*$  的增加而下降并到达一个平台, 而在回复过程中, FWHM 随着  $C_{water}^*$  的减少先经过一个平台区, 然后上升直至 FWHM 不再变化。膨胀和回复过程 FWHM 变化路径几乎完全一至, 这暗示着回复过程是膨胀过程的可逆过程。结合对膨胀机理的解释, 可以对层状材料膨胀回复过程

的机理进行如下说明：片层之间水分子的逃逸使得层间连续水相的厚度逐渐减小，导致层间距逐渐收缩即长周期  $L$  逐渐减小（图 3.8b），随着水分子的进一步挥发，片层内的水分子无法支持连续水相结构，仅在亲水性基点（ $\text{SO}_3\text{H}$ ）周围保留有水分子团簇，继续脱水使得这些水分子团簇直径减小导致片层间距进一步减小并最终回复到初始状态。因此，在回复过程中同样可以观察层状材料长周期  $L$  的非线性减小。

与此同时，在回复的过程中水分子的挥发会产生内应力，但是在回复过程的初始阶段层间的水分子仍然能够保持连续水相的存在，因此可以提供足够的空间来释放水分子挥发过程中产生的内应力，所以 FWHM 在回复过程的初始阶段会经过一个平台区。而水分子进一步逸出使得连续水相向水分子团簇转变，片层间的空间进一步被压缩，水分子挥发产生的内应力不能完全被释放而残留下来，残余的内应力会导致片层形貌的扭曲从而引起 FWHM 的增加。继续脱水使得亲水性基点周围的水分子团簇越来越小，片层间空间的减小也使得越来越多的内应力残留下来，从而加剧了片层形貌的扭曲，而在 WAXD 检测中这一现象表现为 FWHM 的上升。当水分子完全从片层之间逃逸后，片层的形貌回复到初始状态，FWHM 也基本回复至实验前的数值（表 3.1）并稳定下来（图 3.10b）。从回复实验的结果和讨论可知，S6 层状材料可以通过脱水过程完全回复到材料的初始状态，并且在回复过程材料的层状形貌和晶体结构不会发生明显改变。

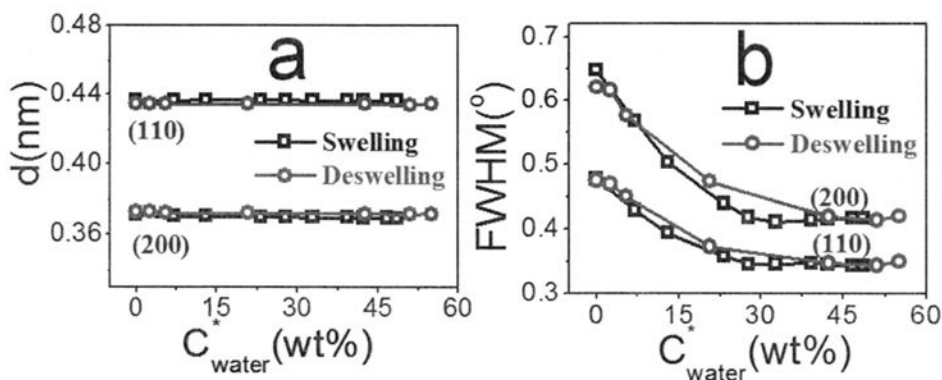


图 3.12 膨胀和回复过程中 SAXS/WAXD 联用检测得到的片层晶体晶面间距 ( $d$ ) (a) 和半峰宽 (FWHM) (b) 与片层之间真实水含量之间的关系。

### 3.4 本章小结

本章基于合成的 S6 分子，通过重结晶的方法制备了具有良好片层取向结构的有机层状材料。由于 S6 分子的反平行排列，层状材料的片层表面存在大量亲水性基团磺酸根，在与水接触的时候，磺酸根与水分子之间存在强烈的氢键相

相互作用，水分子可以轻易的插入到片层之间令层状材料膨胀，并且在膨胀过程片层的取向叠加形貌和晶体结构不会被水破坏。而且由于水分子在片层之间的插入，为层状材料内部残余应力的释放提供了空间，使得片层变得更加平坦规整。通过研究层状材料膨胀状态的回复过程发现，在温室下，膨胀的层状材料可以通过缓慢脱水回复到初始状态，回复过程的路径几乎与膨胀路径完全一致，并且在回复过程中层状材料取向的片层叠加形貌和片层内部的晶体结构未受到明显影响。因此，S6层状材料的膨胀过程是完全可逆的。基于本章的研究结果，我们还可以得出这样的结论，通过调节水份含量，可以在纳米尺度的范围内来调控S6层状材料片层之间的距离。S6层状材料这一独特的膨胀性质为研究物质在纳米空间内的受限行为提供了一个非常好的模板，比如研究水在纳米空间内的结晶行为。此外，基于S6层状材料良好的取向片层叠加结构，通过插层反应的方法可以制备一些具有高度有序的杂化材料。

## 参考文献

- [1] Kooli F, 2009. Exfoliation Properties of Acid-Activated Montmorillonites and Their Resulting Organoclays[J]. *Langmuir*, 25: 724-730.
- [2] Kolman K, Steffen W, Bugla-Płoskońska G, Skwara A, et al. 2012. Exfoliation of montmorillonite in protein solutions[J]. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 374: 135-140.
- [3] Park KH, Kim BH, Song SH, et al. 2012. Exfoliation of Non-Oxidized Graphene Flakes for Scalable Conductive Film[J]. *Nano Lett.*, 12:2871-2876.
- [4] Notley SM. 2012. Highly Concentrated Aqueous Suspensions of Graphene through Ultrasonic Exfoliation with Continuous Surfactant Addition[J]. *Langmuir*, 28: 14110-14113.
- [5] Zhao Y, Yang W, Xue Y, et al. 2011. Partial exfoliation of layered double hydroxides in DMSO: a route to transparent polymer nanocomposites[J]. *J. Mater. Chem.*, 21: 4869-4874.
- [6] Takahashi N, Hata H, Kuroda K. 2011. Exfoliation of Layered Silicates through Immobilization of Imidazolium Groups[J]. *Chem. Mater.*, 23: 266-273.
- [7] Cygan RT, Greathouse Jeffery.A., Heinz H, et al. 2009. Molecular models and simulations of layered materials[J]. *J. Mater. Chem.*, 19: 2470-2481.
- [8] Choi S, Coronas J, Jordan E, et al. 2008. Layered Silicates by Swelling of AMH-3 and Nanocomposite Membranes [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47: 552-555.
- [9] Sakaki T, Watanabe M. 1998. Osmotic Swelling to Exfoliation. Exceptionally High Degrees of Hydration of a Layered Titanate[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 120: 4682-4689.
- [10] Fukuda K, Kato H, Sato J, et al. 2009. Swelling, intercalation, and exfoliation behavior of layered ruthenate derived from layered potassium ruthenate[J]. *J. Soil. State. Chem.*, 182: 2997-3002.
- [11] Centi G, Peathoner S. 2008. Catalysis by layered materials: A review[J]. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 107: 3-15.
- [12] Wypych F, Bubniak GA, Halma M, et al. 2003. Exfoliation and immobilization of anionic iron porphyrin in layered double hydroxides[J]. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 264: 203-207.
- [13] Choy J-H, Lee H-C, Jung H, et al. 2002. Exfoliation and Restacking Route to Anatase-Layered Titanate Nanohybrid with Enhanced Photocatalytic Activity[J]. *Chem. Mater.*, 14: 2486-2491.
- [14] Corna A, Fornes V, Pergher SB, et al. 1998. Delaminated zeolite precursors as selective acidic catalysts[J]. *Nature*, 396: 353-356.
- [15] Tarascon J-M, Armand M. 2001. Issues and challenges facing rechargeable lithium

- batteries[J]. *Nature*, 414: 359-367.
- [16] Whittingham MS. 2004. Lithium Batteries and Cathode Materials[J]. *Chem. Rev.*, 104: 4271-4301.
- [17] Nalawade P, Aware B, Kadam VJ, et al. 2009. Layered double hydroxides: A review[J]. *J. Sci. Ind. Res.*, 68: 267-272.
- [18] Li B, He J, Evans DG, et al. 2004. Inorganic layered double hydroxides as a drug delivery system-intercalation and in vitro release of fenbufen[J]. *Applied Clay Science*, 27: 199-207.
- [19] Zhao X, Zhang QH, Chen DJ. 2010. Enhanced Mechanical Properties of Graphene-Based Poly(vinyl alcohol) Composites [J]. *Macromolecules*, 43: 2357-2363.
- [20] Liang JJ, Huang Y, Zhang L, et al. 2009. Molecular-Level Dispersion of Graphene into Poly(vinyl alcohol) and Effective Reinforcement of their Nanocomposites[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 19: 2297-2302.
- [21] Putz KW, Compton OC, Palmeri MJ, et al. 2010. High-Nanofiller-Content Graphene Oxide-Polymer Nanocomposites via Vacuum-Assisted Self-Assembly[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2010, 20, 3322-3329.
- [22] Wilson R, George SM, Maria HJ, et al. 2012. Clay Intercalation and its Influence on the Morphology and Transport Properties of EVA/Clay Nanocomposites[J]. *J. Phys. Chem. C*, 116: 20002-20014.
- [23] Gu Q, Sun Y, Chu N, et al. 2012. Intercalation of Amino Acids into Eu<sup>3+</sup>-Doped Layered Gadolinium Hydroxide and Quenching of Eu<sup>3+</sup> Luminescence[J]. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012: 4407-4412.
- [24] Mori K, Ogawa S, Martis M, et al. 2012. Intercalation of Pt(II) Terpyridine Complexes into Layered K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> and Visible-Light-Driven Photocatalytic Production of H<sub>2</sub>[J]. *J. Phys. Chem. C*, 116: 18873-18877.
- [25] Koshi KJ, Wessells CD, Reed BW, et al. 2012. Chemical Intercalation of Zerovalent Metals into 2D Layered Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Nanoribbons[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 134: 13773-13779.
- [26] Walker GF. 1960. Macroscopic Swelling of Vermiculite Crystals in Water[J]. *Nature*, 187: 312-313.
- [27] Salles F, Bildstein O, Douillard JM, et al. 2007. Determination of the Driving Force for the Hydration of the Swelling Clays from Computation of the Hydration Energy of the Interlayer Cations and the Clay Layer[J]. *J. Phys. Chem. C*, 111: 13170-13176.
- [28] Maheshwari S, Jordan E, Kumar S, et al. 2008. Layer structure preservation during swelling, pillaring, and exfoliation of a zeolite precursor[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 130: 1507-1516.
- [29] Sasaki T, Watanabe M. 1998. X-Ray Diffraction Study on Crystalline and Osmotic Swelling

- of a Layered Titanate[J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 311: 417-422.
- [30] Bohle A, Brunklaus G, Hansen MR, et al. 2010. Hydrogen-bonded aggregates of oligoaramice-poly(ethylene glycol) block copolymers[J]. *Macromolecules*, 43: 4978-4985.
- [31] Takahashi Y, Ozaki Y, Takase M, et al. 1993. Crystal structure of poly(*p*-benzamide)[J]. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, 31: 1135-1143.
- [32] Bao H, Rybnikar F, Saha P, et al. 2001. Polymerization, morphology, and crystal structure of poly(*p*-benzamide)[J]. *J. Macromol. Sci.-Physics, Part B*, 40: 869-911.
- [33] Steiner T. 2002. The hydrogen bond in the solid state[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 48-76.
- [34] Rikukawa M, Sanui K. 2000. Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers[J]. *Prog. Polym. Sci.*, 25: 1463-1502.
- [35] Zhao Q, Majsztrik P, Benziger J. 2011. Diffusion and interfacial transport of water in Nafion[J]. *J. Phys. Chem. B*, 115, 2717-2727.
- [36] Lamas EJ, Balbuena PB. 2006. Molecular dynamics studies of a model polymer-catalyst-carbon interface[J]. *Electrochimica Acta*, 51: 5904-5911.



## 第 4 章 S6 层状材料的剥离

### 4.1 前言

作为纳米材料领域中一个重要的分支，二维纳米材料越来越受到科学界和工业界的关注。这是因为二维纳米材料特殊的片状结构以及独特的性能，如超高结构各向异性等[1-3]，使得二维纳米材料在诸多领域有着潜在的重要用途，石墨烯就是其中极具代表性的例子[4-11]。由于二维纳米材料巨大的应用潜力，科学工作者对二维纳米材料展开了大量的研究，并由此发展出诸多的二维纳米材料制备方法，剥离法就是其中最为简单有效的方法之一[1]。所谓剥离法就是指在特定的溶剂或溶液中，将三维的层状材料通过一定的条件如超声、加热、离子交换等分散成单层或多层的二维纳米材料[1]。通过剥离的方法制备二维纳米材料快速高效，近年来纳米科学工作者采用剥离法成功地将众多的三维层状材料剥离成相应的二维纳米材料，如硅酸盐粘土矿物[12]、锰氧化物[13]、石墨[14-16]、钛酸盐[17]、层状磷酸盐[18]及层状双金属氢氧化物[19, 20]等。

尽管剥离法是非常受纳米科学工作者欢迎的方法，但是从上面的例子也可以看出，剥离法主要集中应用于无机及无机-有机杂化二维纳米材料的制备方面，而在纯有机二维纳米材料制备方面的应用几乎没有报道过。究其原因，可能是因为构建有机层状结构的驱动力通常都是比较弱的分子间作用力，如范德华力等。由此构建的片层结构并不稳定，当有机层状材料在溶剂或溶液中进行剥离的时候，其层间和层内结构都会被破坏，因而无法实现有机层状材料的剥离。至今为止，自装法(self-assembly)仍然是制备有机二维纳米材料最为有效及广泛使用的方法。但是，自装组方法自身的限制如耗时长、效率低及模板依赖性等严重阻碍了有机二维纳米材料走出实验室。

因此，要想实现有机层状材料的剥离必须从构建片层结构的有机分子上着手，通过对有机分子的设计合成，增强构建片层结构的分子间作用力，同时减弱片层间的相互作用力，从而使得有机层状材料的剥离成为可能。从前面两章的介绍可知，通过对对苯甲酰胺低聚物分子的设计与合成，我们成功制备了具有良好片层取向结构的 S6 层状材料。在与水接触的时候，水分子可以轻易的进出 S6 层状材料的片层之间，而片层的晶体却不会被水分子破坏。由此我们受到启发，如果把 S6 层状材料分散在大量的水中，S6 层状材料会不会被水分子无限膨胀，最终形成 S6 分子的纳米片层？在本章中，我们以 S6 层状材料为前驱



体, 通过简单的分散成功制备出厚度为 5.38 nm 的 S6 纳米片。实验证明, 制备的纳米片是来自于 S6 层状材料的剥离, 而非 S6 分子溶解-重新自组装形成的。S6 纳米片层的成功制备首次实现了有机层状材料的剥离, 为有机二维纳米材料的制备提供了新的方法和思路。

## 4.2 实验部分

### 4.2.1 实验试剂

重结晶得到的 S6 层状材料; 浓硫酸(分析纯, 98%)和双氧水(分析纯, 30%)购自于上海国药集团化学试剂有限公司, 直接使用, 未经任何处理; 实验用去离子水是由合肥国家同步辐射实验室提供的去离子水。

### 4.2.2 样品制备

S6 层状材料的剥离: S6 层状材料的剥离过程简单高效并且绿色环保。将 1 mg 层状材料放入 8 mL 去离子水中。待层状材料被水膨胀后, 用手摇晃数次即可令样品均匀地分散在水中形成半透明的胶体溶液 (0.125 g/L)。得到的胶体溶液十分稳定, 可以在室温下稳定保存两个月以上。

### 4.2.3 实验仪器

场发射透射电子显微镜(FETEM): 用于观察样品微观形貌的场发射透射电子显微镜为 JEM-2100 (日本电子株式会社, 日本), 加速电压为 200 kV。测试之前, 取一到两滴 S6 层状材料的胶体溶液 (0.125 g/L) 滴在碳膜包覆的铜网上, 用滤纸吸去多余溶液后放在红外灯下晾干, 然后将载有样品的铜网放入电镜样品室中进行观察。

原子力显微镜 (AFM): 用于观察样品微观形貌的原子力显微镜为 DI Multimode V SPM (Veeco, 美国)。实验之前, 取一到两滴 S6 层状材料的胶体溶液滴在预先处理过的硅片上, 室温下令水份缓慢挥发干, 然后置于原子力显微镜下进行观察, 观察模式为敲击模式 (tapping model)。实验用硅片的处理方法如下: 将硅片裁成 5 mm×5 mm 正方形片, 用食人鱼洗液 (piranha solution,  $V_{H_2SO_4}:V_{H_2O_2} = 7:3$ ) [21] 将硅片表面处理成亲水性表面, 然后用去离子水清洗数次, 再用氮气流将硅片吹干。

动态光散射 (DLS): Dynapro-MS800 (ATC) (Wyatt 公司, 美国), 实验

之前将用去离子水将胶体溶液稀释 10 倍, 然后放入离心管内以 10000 rpm 的转速离心 10 min, 取上层溶液进行检测, 测试温度为 25 °C。水动力学直径由斯托克斯-爱因斯坦方程计算得到:  $D_h = kT / 3\pi\eta D$ ,  $D_h$  为水动力学直径,  $k$  为波兹曼常数,  $T$  为绝对温度,  $\eta$  为粘度,  $D$  为平移扩散系数。

固态核磁共振 (固态 NMR): 宽腔固体超导核磁共振波谱仪 AV III 400WB (布鲁克公司, 瑞士)。固态碳谱测试条件: MAS 为 15KHz, CP ns 为 1 ms。固态氢谱测试条件: ns 为 30 ms。以去离子水为内标物。

小角 X 射线散射 (SAXS): 小角 X 射线散射 (SAXS) 实验在本课题组自行搭建的 X 射线衍射仪器上进行。光源为 30 W 微型光源 (Incoatec, GmbH), 采用铜靶辐射模式, 波长 ( $\lambda$ ) 为 0.154 nm; 小角探测器为多丝正比室探测 (Bruker Hi-star), 分辨率为  $1024 \times 1024$  像素点, 像素点大小为 105  $\mu\text{m}$ , 样品到探测器的距离用牛筋标定为 780 mm。小角 X 射线二维散射图样由 Fit2D 软件处理成一维散射曲线, 使用积分公式为  $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ , 其中  $q$  为散射矢量的模,  $2\theta$  为散射角,  $\lambda$  为入射 X 射线的波长。

宽角 X 射线衍射 (WAXD): 宽角 X 射线衍射 (WAXD) 实验同样在本课题组自行搭建的 X 射线衍射仪器上进行。光源为 30 W 微型光源 (Incoatec, GmbH), 采用铜靶辐射模式, 波长 ( $\lambda$ ) 为 0.154 nm; 小角探测器为多丝正比室探测 (Bruker Hi-star), 分辨率为  $1024 \times 1024$  像素点, 像素点大小为 105  $\mu\text{m}$ , 样品到探测器的距离用等规聚丙烯 (iPP) 标定为 370 mm。宽角 X 射线二维衍射图样由 Fit2D 软件处理成一维衍射曲线。

## 4.3 结果与讨论

### 4.3.1 S6 层状材料的剥离

S6 层状材料在水中很容易分散成胶体溶液, 图 4.1a 为胶体溶液的普通相机照片。当一束激光通过该胶体溶液的时候, 可以清楚地观察到丁达尔现象, 这是胶体溶液的一个显著的特征, 是由于溶液中纳米颗粒对激光的散射引起的 [22]。这一现象证明 S6 层状材料可以在水中分散成纳米颗粒。采用 TEM 对剥离产物的形貌和尺寸进行表征, 如图 4.1b 所示。从图中可以观察到一个面积超过 2000  $\mu\text{m}^2$  的纳米膜。采用选区电子衍射 (SAED) 对该纳米膜的晶体结构进行表征, 如图 4.1c 所示。由衍射图样可以明显地观察到规整排列的衍射斑点, 这说明该纳米膜有着完美的晶格, 几乎可以认为是单晶。图中 (110) 和 (200) 衍射信号的归属与 S6 层状材料的晶体结构是一致的 (第 3 章, 图 3.3d), 这证

明得到的 S6 纳米膜仍然保持着初始的晶体结构,并没有因为在水中分散而受到破坏。采用 AFM 对纳米膜的厚度进行表征,如图 4.1c 所示。由图可知纳米膜的厚度为 5.38 nm,这一数值与 SAXS (图 3.3b, 第 3 章) 结果计算得到的层状材料的层间距 (5.32 nm) 非常接近。这说明 S6 层状材料可以在水中形成单层纳米膜。

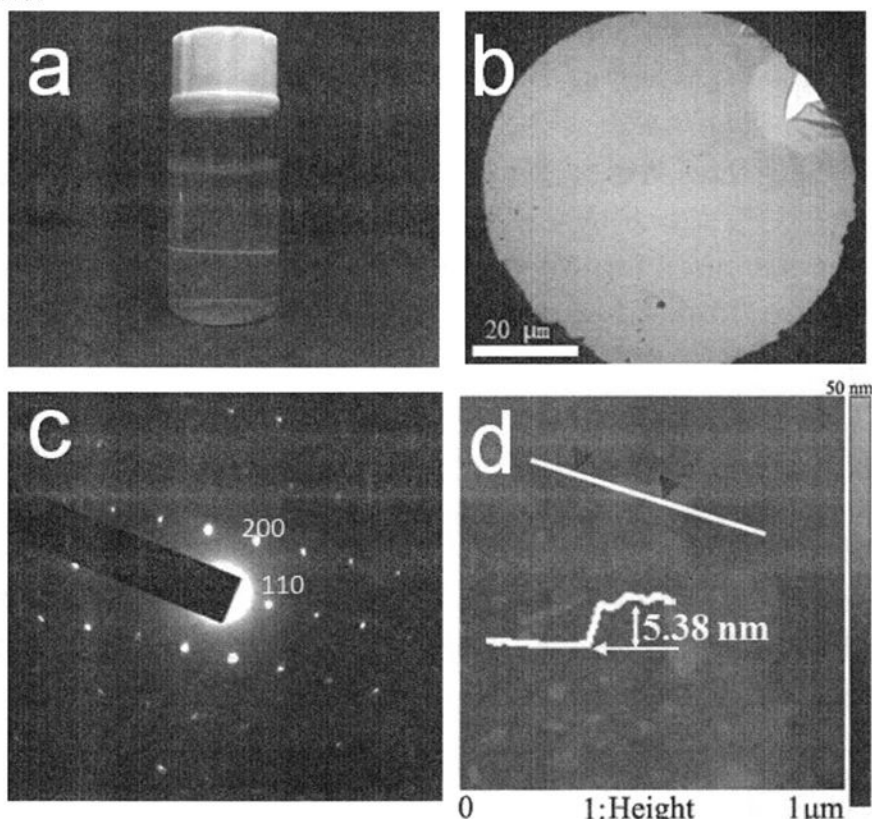


图 4.1 (a) S6 纳米片层在水中形成的胶体溶液 (0.125 g/L); (b) S6 纳米膜的 TEM 图片; (c) 选区电子衍射图样 (SAED); (d) 吸附在硅片上的单层 S6 纳米膜的 AFM 图片。

采用超声的方法对得到的胶体溶液做进一步处理,可以将大面积的纳米膜进一步分散成较小的纳米片。从图 4.2a 的 TEM 图片可以看出,经过超声处理后原来较大面积的纳米膜被分散成细小的纳米片,尺寸约为  $0.25 \times 0.25 \mu\text{m}^2$ 。采用动态光散射 (DLS) 对超声后的纳米片尺寸作进一步检测,结果如图 4.2b 所示。从图可以看出,经过超声处理后,纳米片的水动力学直径范围在 147-349 nm 之间,中心位置在 260 nm。这一结果与 TEM 观察到的结果是相吻合的。

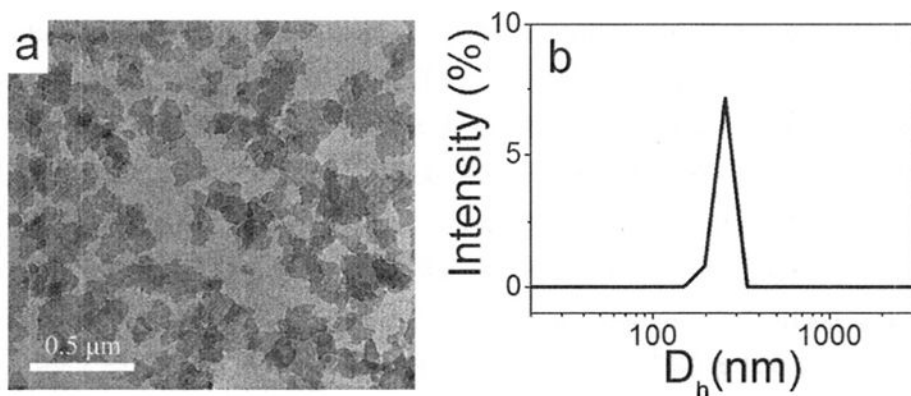


图 4.2 (a)超声分散得到的纳米片的 TEM 图;(b)超声分散后 S6 纳米片的粒度分布(PSD)。

采用 AFM 对超声分散的纳米片形貌和尺寸进行表征,结果如图 4.3 所示。由图可以看出经过超声处理后,原来较大面积的纳米膜被分散成较小的纳米片,横向尺寸在 100-300 nm 之间,与 TEM 和 DLS 得到的结果比较吻合(图 4.2)。进一步对纳米片的厚度进行测量,可以发现这些细小纳米片层的厚度均在 5.32 nm 左右,这一数据与纳米膜的厚度(5.38 nm,图 4.1d)以及 SAXS 计算得到的片层间距的数值(5.32 nm,图 3.3b,第 3 章)是一致的。另外,在图 4.1d 中纳米膜的表面和图 4.3 中纳米片的表面上均观察到一些更为细小的片层,经过 AFM 对其厚度进行表征发现这些片层的厚度在 5.30 nm 左右,因此可以判定这些更为细小的纳米片同样为 S6 纳米片层。

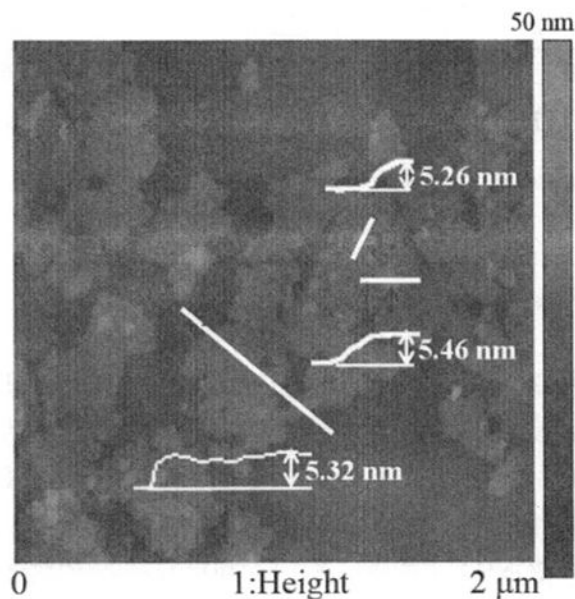


图 4.3 超声分散得到的纳米片的 AFM 图。

通过对以上结果的分析可知，S6层状材料在水中处理后的确可以形成纳米片层。同时我们也注意到以上检测多在无水的情况下进行检测的，那么这些二维纳米片层是来自于S6层状材料的剥离还是S6分子的溶解-重新自组装呢？要解释这个问题需要对S6层状材料的胶体溶液进行检测。因此，我们采用X射线衍射对胶体溶液做进一步研究。由于0.125 g/L的胶体溶液中纳米片层浓度低而且水对X射线的散射比较严重，无法取得有效的数据，因此采用较高浓度的S6层状材料的乳液（4 wt%， $w_{S6}/w_{water}$ ）进行XRD检测。S6层状材料分散在水中之后，原来代表片层结构及相关性的一阶和二阶SAXS散射峰（图3.3b，第3章）消失，无法观察到明显的散射信号（图4.4a），这说明层层叠加的层状形貌被破坏，片层之间不再有相关性。但是从一维WAXD曲线仍然可以观察到代表片层内部晶体结构的（110）和（200）衍射峰，如图4.4b所示，这表明片层内部的晶体结构并未因片层的分离而受到破坏。综合以上结果及分析，我们可以确定，S6纳米片层是来自于S6层状材料在水中的剥离，而不是S6分子的溶解-重新自组装。

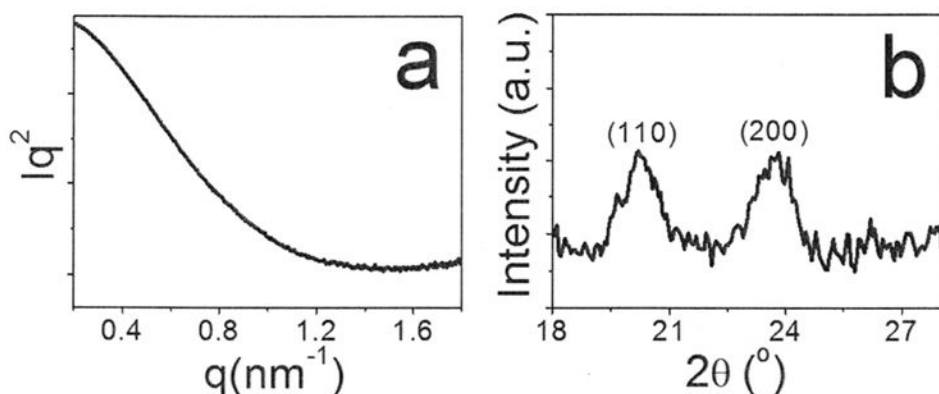


图4.4 S6层状材料在水中形成的乳液（4 wt%， $w_{S6}/w_{water}$ ）的SAXS（a）和WAXD（b）一维曲线。

#### 4.3.2 S6层状材料的晶体结构

由前面的工作可以知道，S6分子可以通过重结晶的方法得到具有良好片层取向结构的层状材料，该层状材料在与水接触的时候可以被膨胀进而被剥离成纳米片层。那么S6分子在片层内部是如何排列的呢？采用固态核磁共振对S6分子在层状材料中的聚集态进行研究。图4.5a为固态核磁共振的碳谱，165 ppm处的化学位移来自于酰胺键（CONH）上的碳原子。150和140 ppm处的化学位移分别来自于与硝基（NO<sub>2</sub>）和酰胺键相连接的碳原子 [23]。由于与磺酸根（SO<sub>3</sub>H）相连接的碳原子的化学位移同样也在140 ppm处 [24, 25]，因此我们无法将其与和

酰胺键连接的碳原子的化学位移区分开来。110-135 ppm范围内的化学位移属于苯环上其他碳原子的化学位移 [26]。由于165 ppm处的化学位移来自于酰胺键上的碳原子，其存在证明了分子间氢键的存在 [27]。图4.5b为固态核磁共振的氢谱，化学位移在7 ppm左右的宽峰归属于苯环上的氢原子。由于酰胺键上的氢原子、 $\pi$ - $\pi$ 叠加以及磺酸根上的氢原子共振产生的化学位移分别在9 [27]、5.5 [23] 和10 ppm [28]，这些共振信号被苯环上的氢原子产生的共振信号掩盖，无法区分开来。但是，根据Kilbinger等（2010年）关于对苯甲酰胺低聚物 (oligo(*p*-benzamide), OPBA) 的研究结果可知，随着重复单元数目的增加，OPBA中形成的氢键数目会越来越多，并逐渐对OPBA聚集态结构的形成占主导地位，同时抑制端基氢键的形成。当重复单元数目超过三个时，端基之间难以形成氢键，因此我们可以推测S6层状材料内片层之间的相互作用力主要为范德华力 (van de Waals force) 而不是磺酸根之间的氢键 [23]。

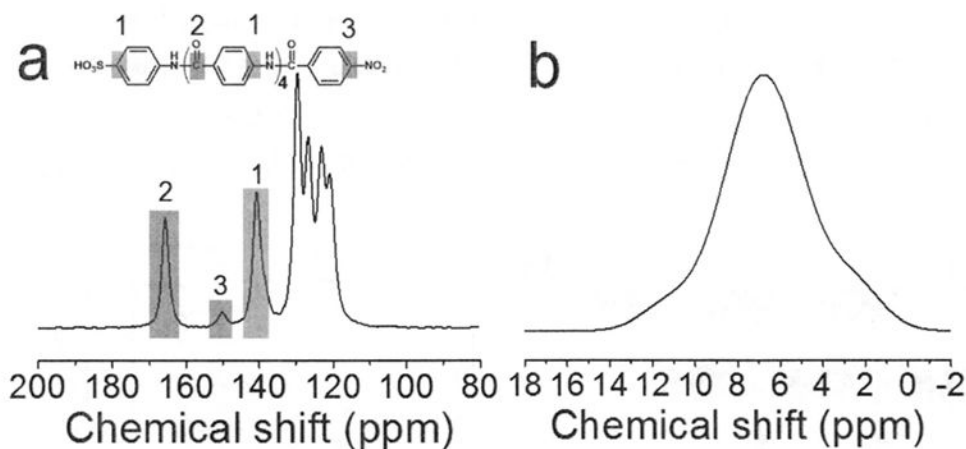


图 4.5 S6 层状材料的固态核磁共振碳谱 (a) 和氢谱 (b)。

基于我们的实验结果和前人对对苯甲酰胺低聚物 (oligo(*p*-benzamide), OPBA) [23] 以及聚对苯甲酰胺 (poly(*p*-benzamide), PBA) [29, 30] 晶体结构的研究工作，可知 S6 分子在片层内部形成的晶体结构属于正交晶型，晶格参数为  $a = 7.71 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.35 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.94 \text{ \AA}$  [30]，分子之间为反平行排列方式 [23, 29, 30]。根据 S6 片层的晶体结构，我们提出一个层内双向作用力模型，如图 4.6 所示。由于酰胺键的存在，S6 分子之间可以通过分子间氢键 (intermolecular hydrogen bonding) 平行排列形成  $\beta$ -sheet 结构 [23]，如图 4.6b 所示。通过苯环之间的  $\pi$ - $\pi$  叠加作用 ( $\pi$ - $\pi$  stacking) 可以将这些  $\beta$ -sheet 结构以反平行的方式叠加起来形成单个 S6 片层 [29]，并且这些反平行叠加在一起的  $\beta$ -sheet 结构会相互错开约一个苯环的距离，如图 4.6c 所示。根据这种模型 S6 分子形成的片层厚度为 5.29 nm，这个数值与 SAXS (5.32 nm) 和 AFM (5.38 nm) 的结果

是非常接近。而且在这种模型中 S6 分子末端的磺酸根均匀的分布在片层的两个表面上，使片层表面具有较强的亲水性。由提出的分子排列模型可知，在与水接触的时候，磺酸根和水分子之间强烈的氢键相互作用 [31] 会破坏片层之间的相互作用（主要为范德华力），使水分子进行入片层之间的空隙，从而实现层状材料的膨胀和剥离。由于水的存在，磺酸根会电离成磺酸根阴离子，而磺酸根阴离子之间的静电排斥作用会进一步促进片层的膨胀和剥离，并且使剥离的纳米片层在水中能够稳定存在。与此同时，多个酰胺键和苯环的存在除了提供了较强的分子间作用力（分子间氢键和  $\pi$ - $\pi$  叠加作用）以构成片层结构之外，还赋予了片层较强的疏水性，在与水接触的时候，片层结构难以被水分子破坏从而在膨胀和剥离过程中保存下来。采用 WAXD 对 S6 层状材料分散在水中形成的乳液进行检测可以进一步证明该结论：S6 层状材料分散在水以后，从其一维 WAXD 曲线上仍然可以观察到 (200) 衍射峰的存在（图 4.4b），而 (200) 衍射信号恰好来自于  $\beta$ -sheet 结构通过  $\pi$ - $\pi$  叠加作用沿着 a 轴每隔  $a/2$  进行一次反平行排列引起的（图 4.6a）。因此，可以确定在剥离时构成片层结构的分子间作用力并未受到破坏，由此可以证明 S6 纳米片层来自于 S6 层状材料的剥离。正是由于层内及层间相互作用力的分配与协调，使得 S6 层状材料的膨胀与剥离成为可能。

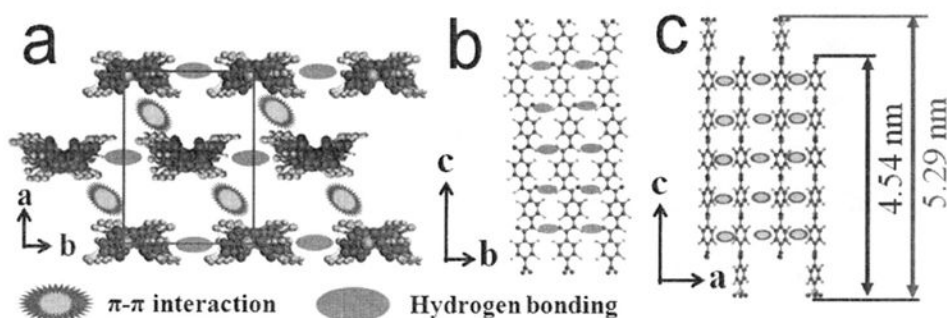


图 4.6 S6 分子在单片层内部排列示意图 (a) 及层内作用力: (b) 氢键和 (c)  $\pi$ - $\pi$  叠加作用。

#### 4.4 本章小结

在本章工作中，我们以 S6 层状材料为前驱体，通过简单的分散实现了 S6 层状材料在水中的剥离，成功地制备出厚度为 5.38 nm 的单层 S6 纳米片。首次通过剥离的方法实现了有机二维纳米材料的制备，使有机二维纳米材料的制备摆脱了对模板的依赖，并且该剥离方法以水为溶剂，剥离过程快速高效并且绿色无污染。这一结果表明，通过分子的设计合成可以实现分子间作用力的分配

与协调，使有机层状材料和有机纳米片层材料的制备摆脱对模板的依赖，为快速大量制备有机纳米片层材料提供了新的思路和途径。此外，制备的 S6 纳米片层表面均匀的分布着大量磺酸根阴离子，其与一些金属离子如金离子等有一定的络合作用 [32]，因此可以作为一些金属纳米材料的合成模板。



## 参考文献

- [1] Oh EJ, Kim TW, Lee KM, et al. 2010. Unilamellar Nanosheet of Layered Manganese Cobalt Nickel Oxide and Its Heterolayered Film with Polycations[J]. ACS Nano, 4: 4437-4444.
- [2] Wu L, Yao H, Hu B, et al. 2011. Unique Lamellar Sodium/Potassium Iron Oxide Nanosheets: Facile Microwave-Assisted Synthesis and Magnetic and Electrochemical Properties[J]. Chem. Mater., 23: 3946-3952.
- [3] Chen CH, Crisostomo VMB, Li WN, et al. 2008. A Designed Single-Step Method for Synthesis and Structural Study of Organic-Inorganic Hybrid Materials: Well-Ordered Layered Manganese Oxide Nanocomposites[J]. J. Am. Chem. Soc., 130: 14390-14391.
- [4] Huang X, Zeng Z, Fan Z, et al. 2012. Graphene-Based Electrodes [J]. Adv. Mater., 24: 5979-6004.
- [5] He Q, Wu S, Yin Z, et al. 2012. Graphene-based electronic sensors[J]. Chem. Sci., 3: 1764-1772.
- [6] Rao CN, Sood AK, Subrahmanyam KS, et al. 2009. Graphene: the new two-dimensional nanomaterial[J]. Angew. Chem., Int. Ed., 48: 7752-7777.
- [7] Liu H, Ryu, S, Chen Z, et al. 2009. Photochemical Reactivity of Graphene[J]. J. Am. Chem. Soc., 131: 17099-17101.
- [8] Wu J, Pisula W, Müllen K. 2007. Graphenes as potential material for electronics [J]. Chem. Rev., 107: 718-747.
- [9] Qu L, Liu Y, Baek J, et al. 2010. Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells[J]. ACS Nano, 4: 1321-1326.
- [10] He Q, Wu S, Gao S, et al. 2011. Transparent, Flexible, All-Reduced Graphene Oxide Thin Film Transistors[J]. ACS Nano, 5: 5038-5044.
- [11] Yin Z, Wu S, Zhou X, et al. 2010. Electrochemical Deposition of ZnO Nanorods on Transparent Reduced Graphene Oxide Electrodes for Hybrid Solar Cells[J]. Small, 6: 307-312.
- [12] Alexandre M, Dubois P. 2000. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials[J]. Mater. Sci. Eng., R, 28: 1-63.
- [13] Liu ZH, Yang XJ, Makita Y, et al. 2002. Synthesis of a New Layered Manganese Oxide Nanocomposite through a Delamination/Reassembling Process[J]. Chem. Lett., 31: 680-681.
- [14] Liu P, Gong K. 1999. Synthesis of polyaniline-intercalated graphite oxide by an in situ oxidative polymerization reaction[J]. Carbon, 37: 706-707.

- [15] Wang XQ, Fulvio PF, Baker GA, et al. 2010. Direct exfoliation of natural graphite into micrometre size few layers graphene sheets using ionic liquids[J]. Chem. Commun., 46: 4487-4489.
- [16] Li X, Zhang G, Bai X, et al. 2008. Highly conducting graphene sheets and Langmuir-Blodgett films[J]. Nat. Nanotechnol., 3: 538-542.
- [17] Sukpirom N, Lerner MM. 2001. Preparation of Organic-Inorganic Nanocomposites with a Layered Titanate[J]. Chem. Mater., 13: 2179-2185.
- [18] Nakato T, Furumi Y, Terao N, et al. 2000. Reaction of layered vanadium phosphorus oxides,  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , with amines and formation of exfoliative intercalation compounds[J]. J. Mater. Chem., 10: 737-743.
- [19] Adachi-Pagano M, Forano C, Besse J-P. 2000. Delamination of layered double hydroxides by use of surfactants[J]. Chem. Commun., 1: 91-92.
- [20] Leroux F, Adachi-Pagano M, Intissar M, et al. 2001. Delamination and restacking of layered double hydroxides [J]. J. Mater. Chem., 11: 105-112.
- [21] Jiang L, Dong HL, Meng Q, et al. 2011. Millimeter-sized molecular monolayer two-dimensional crystals[J]. Adv. Mater., 23: 2059-2063.
- [22] Tan J-C, Saines PJ, Bithell EG, et al. 2012. Hybrid nanosheets of an inorganic-organic framework material: facile synthesis, structure, and elastic properties[J]. ACS Nano, 6: 615-621.
- [23] Bohle A, Brunklaus G, Hansen MR, et al. 2010. Hydrogen-bonded aggregates of oligoaramice-poly(ethylene glycol) block copolymers[J]. Macromolecules, 43: 4978-4985.
- [24] Martin CR, Hallwass F, De Almeida, YMB, et al. Solide-state  $^{13}\text{C}$  NMR analysis of sulfonated polystyrene[J]. 2007. Ann. Magn. Reson., 6: 46-55.
- [25] Moujahid EM, Inacio J, Besse J-P, et al. 2003. Adsorption of styrene sulfonate vs. polystyrene on layered double hydroxides[J]. Micropor. Mesopor. Mater., 57: 37-46.
- [26] Cavallaro S, Cum G, Gallo R, et al. 2002. Structural characterization of monomeric and oligomeric arylamides by solution and solid-state NMR spectroscopy[J]. Magn. Reson. Chem., 40: 219-224.
- [27] Gorelik T, Kolb U, Matveeva G, et al. 2010. H-bonding schemes of di- and tri-p-benzamides assessed by a combination of electron diffraction, X-ray powder diffraction and solid-state NMR[J]. CrystEngComm, 12: 1842-1832.
- [28] Subramanian C, Giotto M, Weiss RA, et al. 2012. Chemical cross-linking of highly sulfonated polystyrene electronspun fibers[J]. Macromolecules, 45: 3104-3111.
- [29] Takahashi Y, Ozaki Y, Takase M, et al. 1993. Crystal structure of poly(*p*-benzamide)[J]. J.

- Polym. Sci. Pol. Phys., 31: 1135-1143.
- [30] Bao H, Rybnikar F, Saha P, et al. 2001. Polymerization, morphology, and crystal structure of poly(p-benzamide)[J]. J. Macromol. Sci.-Physics, Part B, 40: 869-911.
- [31] Steiner T. 2002. The hydrogen bond in the solid state[J]. Angew. Chem. Int. Ed., 41: 48-76.
- [32] Huang YJ, Kim DH. 2012. Light-controlled synthesis of gold nanoparticles using a rigid, photoresponsive surfactant[J]. Nanoscale, 4: 6312-6317.

## 第 5 章 S6/PVA 纳米复合材料的制备与表征

### 5.1 前言

近年来,随着纳米技术的高速发展,人们对纳米材料的性能有了更为深入的了解,其应用也越来越受到人们的重视,现在诸多的生产生活领域中或多或少都出现了纳米材料的身影,其中以纳米材料作为纳米填充物来改性聚合物材料就是纳米材料应用中的一个重要方面 [1],并由此从高分子复合材料中派生出一个新的分支即高分子纳米复合材料 [2]。采用纳米材料对聚合物材料进行改性,只需要很低的用量 (<10%) 便可以使聚合物材料的力学性能大幅度提高,取得比普通聚合物复合材料更好的强度和模量。近年来,以纳米填充物增强的聚合物纳米复合材料越来越受到科学和工业界的关注 [3-6],众多的纳米材料被用作纳米填充物来增强聚合物材料,如近年来倍受人们关注的明星纳米材料石墨烯 [7-11],其他如粘土纳米片 [12-15]、层状硅酸盐 [16-19] 等也常被用作聚合物材料的纳米填充物。

尽管从理论上来看,纳米填充物对聚合物材料的增强效果比普通填充物要好得多,但是要想从实验上实现纳米填充物最佳增强效果却并非易事,第一个需要跨越的障碍就是如何解决纳米填充物在聚合物基质中的均匀分散问题。由于纳米填充物的比表面积比较高,在纳米复合材料的制备过程中,分散在聚合物基质中的纳米填充物会通过相互之间的作用力而重新聚集起来 [7],这种非均匀分散会使得纳米填充物的增强效果大打折扣。只有当纳米填充物在聚合物基质中达到纳米尺度或分子尺度的均匀分散时,其增强效果才能达到最佳 [7, 20, 21]。因为只有均匀分散的情况下,聚合物纳米复合材料所受到的外部载荷才可以通过纳米填充物与聚合物基质之间的界面相互作用实现最为有效的转移 [8, 15]。

在前面一章的讨论中,我们知道 S6 层状材料可以在水中剥离成单层纳米片,那么这种有机纳米片层是否也可以用来增强聚合物材料呢?在本章中,我们以 S6 纳米片层为纳米填充物,水溶性聚合物材料聚乙烯醇(PVA)为基质,通过简单的水溶液混合的方法制备出 S6/PVA 纳米复合材料。由于 S6 纳米片层和 PVA 均可以在水中均匀分散,因此通过水溶液混合可以比较容易实现 S6 纳米片层在 PVA 基质中的均匀分散。实验结果表明,在填充 S6 纳米片层后, S6/PVA 纳米复合材料的力学性能明显上升,当 S6 纳米片层的含量为 7 wt% 时,纳米复合材料的拉伸强度较纯 PVA 提高了 64%,杨氏模量提高了 63%。此外, S6 纳米片

层对于纳米复合材料热稳定性的提高也有着积极的影响。

## 5.2 实验部分

### 5.2.1 实验试剂

通过重结晶制备的 S6 层状材料, 聚乙烯醇 (PVA) (聚乙烯醇 1797 型, 醇解度: 96-98 % (mol/mol)) 购于阿拉丁试剂(上海)有限公司, 使用前 PVA 未经任何处理。实验用去离子水是由合肥国家同步辐射实验室提供的去离子水。

### 5.2.2 样品制备

S6 纳米片层的制备: 将 0.24 g S6 层状材料放入 40 mL 去离子水中, 超声 30 min 将其分散, 得到奶白色的乳液 (6 g/L)。

PVA 水溶液的制备: 将 3 g PVA 放入 100 mL 去离子水中, 用油浴搅拌加热至 90 °C, 待 PVA 完全溶解后, 将温度降至室温。将冷却至室温的 PVA 水溶液装入离心管, 以 4000 rpm 的速度离心 30 min, 然后取上层清液放入具塞锥形瓶中备用。

S6/PVA 纳米复合材料的制备: 移取 1.8 mL S6 层状材料的乳液放入 12 mL PVA 水溶液 (3 wt%) 中, 室温下搅拌 4 个小时将 S6 纳米片层分散在 PVA 中。将混合后的溶液放入塑料培养皿中, 置于真空烘箱内抽真空并缓慢加热至 40 °C 脱出溶液内部搅拌过程中产生的气泡。然后将温度升至 60 °C 保持真空两天使水分挥发得到 S6/PVA 纳米复合材料 (3 wt%,  $w_{S6}/w_{PVA}$ ) 的薄膜, 将薄膜取下 80 °C 真空干燥 12 小时除去残留水份。其他不同 S6 纳米片层含量的纳米复合材料均按此方法制备。

### 5.2.3 实验仪器

场发射透射电子显微镜(FETEM): 用于观察样品微观形貌的场发射透射电子显微镜为 JEM-2100 (日本电子株式会社, 日本), 加速电压为 200 kV。测试之前, 取一到两滴 S6 纳米片层的乳液 (6 g/L) 滴在碳膜包覆的铜网上, 用滤纸吸去多余溶液后放在红外灯下晾干, 然后将载有样品的铜网放入电镜样品室中进行观察。

原子力显微镜 (AFM): 用于观察样品微观形貌的原子力显微镜为 DI Multimode V SPM (Veeco, 美国)。实验之前, 取一滴 S6 纳米片层的乳液滴在预

先处理过的硅片上,待其在硅板上铺展开后室温下令水份缓慢挥发干,然后置于原子力显微镜下进行观察,观察模式为敲击模式(tapping model)。实验用硅片的处理方法如第四章所述。

场发射扫描电子显微镜(EFSEM):用于观察 S6/PVA 纳米复合材料截面形貌的场发射扫描电子显微镜为 Sirion200 (FEI, 美国),加速电压为 5 kV。实验之前,将 S6/PVA 纳米复合材料样条浸入液氮中用镊子掰断获得截面样品,实验前对横截面镀金处理 30 s 后放入电镜样品室中进行观察。

宽角 X 射线衍射(WAXD):宽角 X 射线衍射(WAXD)实验在本课题组自行搭建的 X 射线衍射仪器上进行。光源为 30 W 微型光源(Incoatec, GmbH),采用铜靶辐射模式,波长( $\lambda$ )为 0.154 nm;小角探测器为多丝正比室探测(Bruker Hi-star),分辨率为  $1024 \times 1024$  像素点,像素点大小为 105  $\mu\text{m}$ ,样品到探测器的距离用等规聚丙烯(iPP)标定为 380 mm。宽角 X 射线二维衍射图样由 Fit2D 软件处理成一维衍射曲线。

差示扫描量热仪(DSC):采用 DSCQ2000(TA 仪器公司,美国)对 S6/PVA 纳米复合材料的熔点及结晶度进行检测分析。将约 6 mg 的样品放入铝坩锅内,置于仪器样品室内,在氮气流下(100 mL/min)以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率将温度从  $30^\circ\text{C}$  升至  $250^\circ\text{C}$ ,跟踪这一过程中样品的熔融行为。

热失重分析(TGA)及差热分析(DTG):采用 Q5000(TA 仪器公司,美国)对 S6/PVA 纳米复合材料的热稳定性进行检测。将约 1 mg 的样品放入铝坩锅中,置于仪器样品室内,在氮气流下(25 mL/min)以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率将温度从  $30^\circ\text{C}$  升至  $800^\circ\text{C}$ ,跟踪这一过程中样品质量的变化情况。

机械性能测试:采用自制的微型拉伸装置对 S6/PVA 纳米复合材料的力学性能进行测试。实验前将复合材料的薄膜用手术刀片裁成宽约 1 mm、长约 30 mm 的长方形样条,将样条固定在相距 2.9 mm 的两个夹头上,以 15  $\mu\text{m}/\text{s}$  的恒定拉伸速度对样条进行拉伸,采集应力-应变曲线。

## 5.3 结果与讨论

### 5.3.1 S6 纳米片层在 PVA 中的分散

通过第四章 S6 层状材料在水中剥离的讨论可以知道,通过超声的方法可以将大片的纳米膜进一步分散成细小的纳米片,有利于 S6 纳米片层在 PVA 中的分散。采用 AFM 对制备的纳米片进行表征,如图 5.1a 所示。从图可以看出,超声分散后 S6 层状材料剥离成细小的纳米片,对纳米片的厚度做一步的分析,

可以看出大部分的纳米片厚度在 5.14 nm 左右,这一数值说明,在制备的乳液当中,S6 层状材料被完全剥离成单层纳米片。采用 TEM 对 S6 层状材料剥离后的形貌进行表征同样可以观察到完全剥离的 S6 纳米片,如图 5.1b 所示。

由于 PVA 的分子链上含有大量的羟基,使得 PVA 在水中溶解成为可能[21]。因此我们可以采用简单的水溶液混合的方法来制备 S6/PVA 纳米复合材料。通过以上实验可知 PVA 可以在水中溶解而 S6 纳米片则可以在水中均匀分散,因此我们可以推测通过溶液混合的方法可以使 S6 纳米片在 PVA 基质中均匀分散。采用 FESEM 对 S6 纳米片在 PVA 中的分散状态进行分析,图 5.1c 为含有 5 wt% S6 纳米片的 S6/PVA 纳米复合材料的断面 FESEM 图片,图中黑色三角形表示分散在 PVA 基质中的 S6 纳米片。由图可以看出,通过水溶液混合 S6 纳米片可以比较均匀的分散在 PVA 当中。但是混合之后 S6 纳米片较混合前的厚,这可能是由于 S6 纳米片在纳米复合材料制备过程中重新聚集在一起引的。除此之外,由于 S6 纳米片表面的磺酸根与 PVA 分子上的羟基可以产生强烈的氢键相互作用 [22],使得 PVA 分子链被吸附在 S6 表面,这也可能会导致 S6 纳米片厚度的增加。

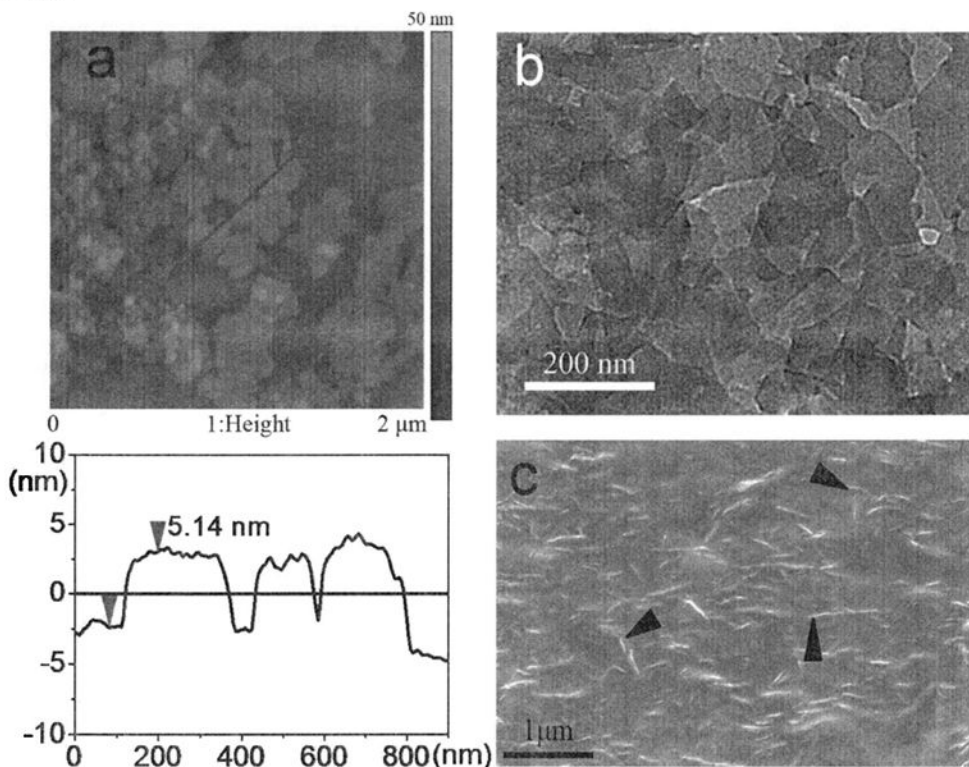


图 5.1 (a) 吸附在硅片基板上的 S6 纳米片的 AFM 图片; (b) S6 纳米片的 TEM 图片; (c) 含有 5 wt% S6 纳米片的 S6/PVA 纳米复合材料的断面 FESEM 图片, 黑色三角形表示分散在 PVA 基质中的 S6 纳米片。

采用 WAXD 对 S6/PVA 纳米复合材料的结构进行表征, 如图 5.2 所示。S6 的晶体衍射峰分别位于  $2\theta = 20.4^\circ$  和  $23.8^\circ$ , 而 PVA 的晶体衍射峰位为  $2\theta = 19.6^\circ$  [21]。由 WAXD 结果可知, 随着 S6 纳米片层的含量的增加, PVA 晶体的衍射峰位并未发生明显变化, 这说明 PVA 的晶体结构并未因为 S6 纳米片层的填充而受到影响。由于 S6 纳米片层在纳米复合材料中的含量比较低, 难以观察到 3 wt% 和 5 wt% S6/PVA 这两个样品中 S6 纳米片层晶体结构的变化。但是从 7 wt% S6/PVA 样品的一维衍射曲线可以看出, 混合后 S6 纳米片晶体结构的衍射峰位也未因 PVA 的存在而发生明显改变, 这说明 S6 纳米片层的晶体结构在样品制备的过程中并未受到破坏。

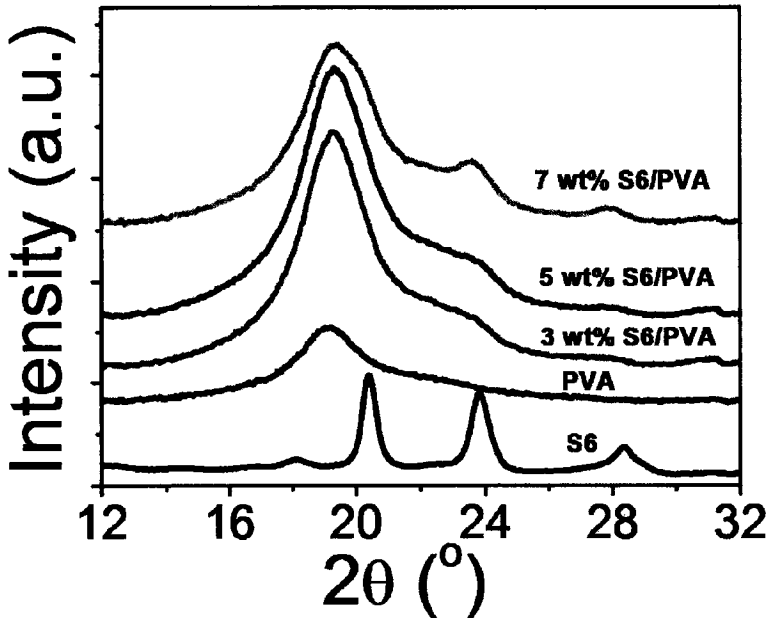


图 5.2 PVA 及不同 S6 纳米片含量的纳米复合材料的 WAXD 一维曲线。

### 5.3.2 S6/PVA 纳米复合材料的力学性能

由扫描电镜结果可知, S6 纳米片层在 PVA 基质中分散的比较均匀, 由于 S6 纳米片层具有较大的纵横比且片层表面的磺酸根与 PVA 分子链上的羟基有较强的氢键相互作用 [22], 可以预测当 S6 纳米片分散在 PVA 中后, PVA 的力学性能可能会在一程度上得到提升。采用自制的微型拉伸装置对 S6/PVA 纳米复合材料的力学性能进行测试, 图 5.3a 所示的为纯 PVA 及不同 S6 纳米片层含量的纳米复合材料的应力-应变曲线。由图可以看出, S6 纳米片层的填充对 PVA 力学性能的影响十分明显, 随着 S6 纳米片层含量的增加, 纳米复合材料的拉伸强度在逐渐增强。当 S6 纳米片层的含量增加到 7 wt% 时, S6/PVA 纳米复合材料的拉伸强度上升到 171 Mpa, 较纯 PVA (104 Mpa) 增加了约 64%。与此同时,



纳米复合材料的杨氏模量 (Young's modulus) 也随着 S6 纳米片层含量的增加而上升, 当 S6 纳米片层的含量增加到 7 wt% 时, S6/PVA 纳米复合材料的杨氏模量达到 1.33 GPa, 较纯 PVA (0.82 GPa) 增加了约 63%, 如图 5.3b 所示。

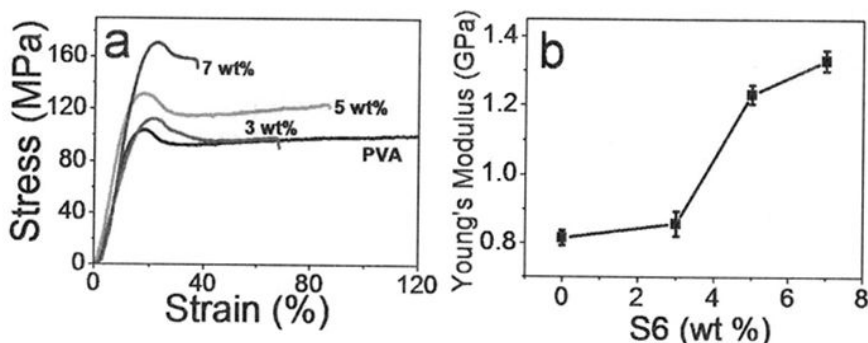


图 5.3 (a) PVA 及不同 S6 纳米片含量的纳米复合材料的应力-应变曲线; (b) PVA 及不同 S6 纳米片含量的纳米复合材料的杨氏模量。

S6 纳米片层是如何增强 PVA 的呢? 我们知道 PVA 是一种半结晶性的聚合物材料, 其力学性能与晶体结构及结晶度密切相关 [21]。通过 WAXD 对 PVA 及 S6/PVA 纳米复合材料的表征结果发现 (图 5.2), S6 纳米片层的填充并未引起 PVA 晶体结构的变化, 但是它是否对 PVA 结晶度造成影响呢? S6/PVA 纳米复合材料力学性能的增强是否来自于 S6 纳米片层对 PVA 结晶度造成的改变呢? 为了回答这两个问题, 我们采用差示扫描量热仪 (DSC) 对 PVA 和 S6/PVA 纳米复合材料进行表征。图 5.4 为 PVA 及 S6/PVA 纳米复合材料的熔融峰曲线, 由图可以看出所有样品的熔化曲线的变化趋势几乎相同, 并且熔融区间与熔融峰的位置也几乎完全一致。这一结果说明所有测试样品的结晶度几乎相同, 这暗示着 S6 纳米片层的填充并未引起 PVA 结晶度的改变。

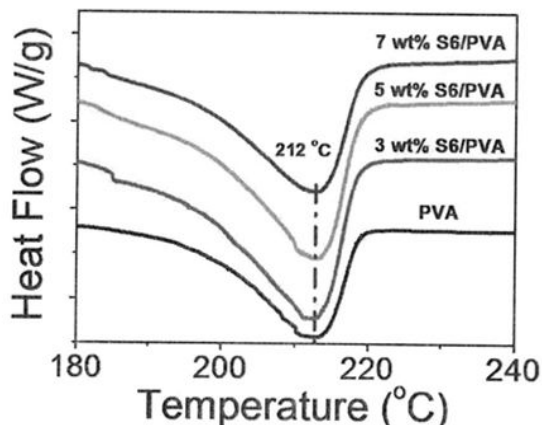


图 5.4 纯 PVA 和 S6/PVA 纳米复合材料的 DSC 曲线。

为了进一步证明以上结论,我们根据 DSC 的实验结果将所有样品的结晶度做定量化的分析,采用公式为  $\chi_c = \Delta H_m / \Delta H_0$ ,  $\chi_c$  为样品结晶度,  $\Delta H_m$  是 DSC 实验得到的样品融熔焓,  $\Delta H_0$  为纯 PVA 的融熔焓,其值为  $138.6 \text{ J g}^{-1}$  [21, 23]。计算结果如表 5.1 所示。由表中数据可以看出, PVA 及 S6/PVA 纳米复合材料结晶度的差异非常微小,这进一步肯定了 S6 纳米片层的填充并未引起 PVA 的结晶度的改变,由此可以推断 S6/PVA 纳米复合材料力学性能的提高并非来自于 PVA 结晶度的改变。

表 5.1 纯 PVA 和 S6/PVA 纳米复合材料的融熔焓 ( $\Delta H_m$ ) 及结晶度 ( $\chi_c$ )。

样品编号	$\Delta H_m (\text{J g}^{-1})$	$\chi_c (\%)$
PVA	52.73	38.04
3 wt% S6/PVA	53.58	38.66
5 wt% S6/PVA	51.91	37.45
7 wt% S6/PVA	52.15	37.62

我们知道填充物与聚合物基质之间的界面相互作用对聚合物复合材料的力学性能有着重要的影响 [21, 24]。通过水溶液混合的方法,可以将 S6 纳米片层均匀地分散在 PVA 基质中,由于 S6 纳米片层的纵横比大,而且表面存在大量的磺酸根,这些磺酸根与 PVA 分子链上的羟基之间可以形成比较强烈的氢键相互作用(如图 5.5 所示),这使得纳米复合材料受到的外部载荷可以在 PVA 与 S6 界面上进行有效的转移,从而令纳米复合材料的力学性能增强。

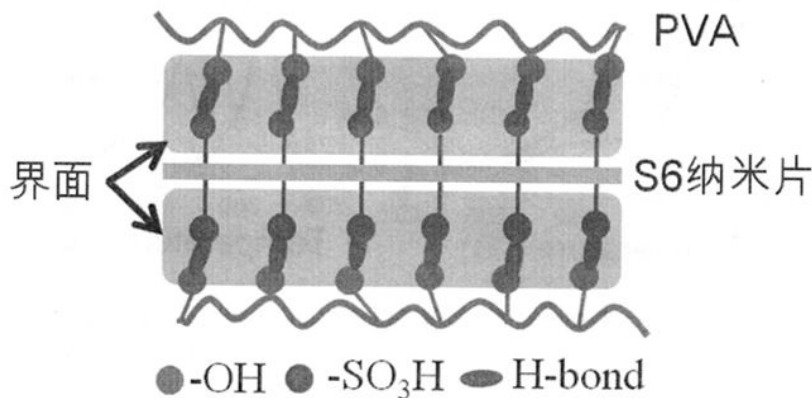


图 5.5 PVA 分子链和 S6 纳米片之间的氢键作用力示意图。

## 5.3.3 S6/PVA 纳米复合材料的热性能

为了研究 S6 纳米片层对 PVA 热性能的影响, 我们采用热失重(TGA)及差热分析(DTG)对纳米复合材料的热性能进行表征分析。图 5.6a 为纯 PVA、S6 纳米片层及 S6/PVA 纳米复合材料的热失重曲线, 由图可以看出, 随着 S6 纳米片层含量的增加, 纳米复合材料起始降解温度向高温方向偏移。当 S6 纳米片层的含量达到 7 wt% 的时候, 纳米复合材料的起始降解温度(247 °C)相对于纯 PVA 的起始降解温度(235 °C)升高了约 12 °C, 如图 5.6c 所示。图 5.6b 是 TGA 对应的差热分析曲线, 在 DTG 曲线中, 峰温度( $T_p$ )表示实验中样品热失重率达到最大时的温度 [21]。由图可以看出, 随着 S6 纳米片层含量的增加,  $T_p$  向高温区域移动, 当 S6 纳米片层的含量达到 7 wt% 的时候, 纳米复合材料的  $T_p$  (300.8 °C) 相对于纯 PVA 的  $T_p$  (269.7 °C) 增加了约 31 °C, 如图 5.6d 所示。以上实验分析结果说明, S6 纳米片层对于提高复合材料的热性能具有积极的作用。

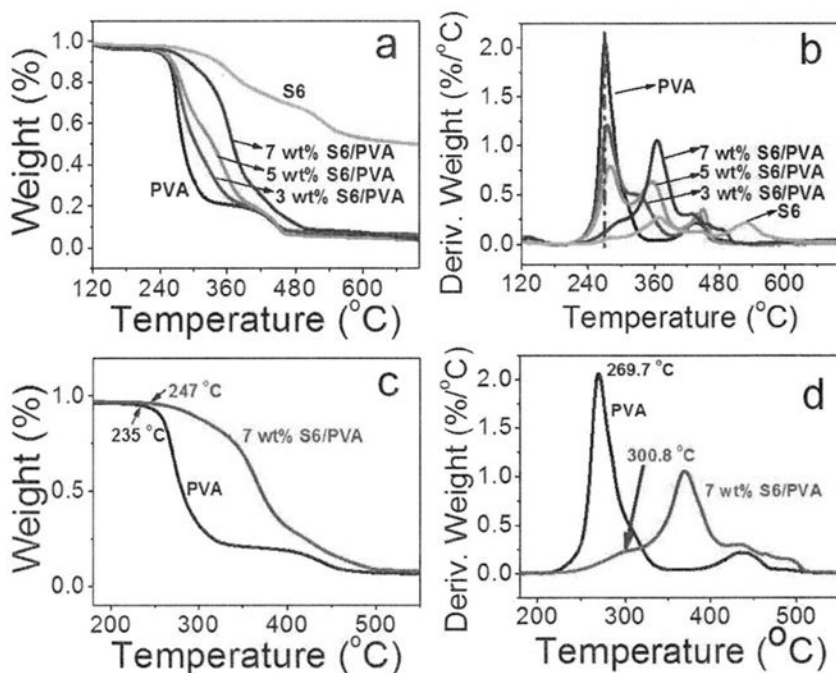


图 5.6 纯 PVA、S6 纳米片及 S6/PVA 纳米复合材料的 TGA 曲线(a) 及 DTG 曲线(b); 纯 PVA、7 wt% S6/PVA 样品的 TGA 曲线(c) 及 DTG 曲线(d)。

## 5.3 本章小结

在本章工作中, 以 S6 层状材料剥离得到的纳米片层为纳米填充物, 水溶性聚合物 PVA 为分散基质, 通过简单绿色的水溶液混合方法, 将 S6 纳米片层均

匀的分散在 PVA 中制备出 S6/PVA 纳米复合材料。由于 S6 纳米片层表面的磺酸根与 PVA 分子链上的羟基有强烈的氢键相互作用，同时 S6 纳米片层较大的纵横比使纳米复合材料所受到的外部应力能够在 S6 纳米片层和 PVA 之间的界面上进行有效的转移，因此 S6/PVA 纳米复合材料的拉伸强度和杨氏模量相对于纯 PVA 有显著提高。当 S6 纳米片层含量为 7 wt% 时，S6/PVA 纳米复合材料的拉伸强度和杨氏模量相对于纯 PVA 分别增加了约 64 % 和 63 %。此外，S6 纳米片层对于提高 S6/PVA 纳米复合材料的热稳定性也有着积极的作用。当 S6 纳米片含量为 7 wt% 时，纳米复合材料的起始降解温度较纯 PVA 升高了约 12 °C，而最大失重率达到时的温度升高了约 31 °C。

## 参考文献

- [1] Chang JH, Jang TG, Ihn KJ, et al. 2003. Poly(vinyl alcohol) nanocomposites with different clays: Pristine clays and organoclays[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 90: 3208-3214.
- [2] Alexandre M, Dubois P. 2000. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials[J]. *Mater. Sci. Eng.*, 28: 1-63
- [3] Xu YX, Hong WJ, Bai H, et al. 2009. Strong and ductile poly(vinyl alcohol)/graphene oxide composite films with a layered structure[J]. *Carbon*, 47: 3538-3543.
- [4] Yang XM, Li L, Shang SM, et al. 2010. Synthesis and characterization of layer-aligned poly(vinyl alcohol)/graphene nanocomposites[J]. *Polymer*, 51: 3431-3435.
- [5] Wang JC, Wang XB, Xu CH, et al. 2011. Preparation of graphene/poly(vinyl alcohol) nanocomposites with enhanced mechanical properties and water resistance[J]. *Polym Int*, 60: 816-822.
- [6] Cheng HKF, Sahoo NG, Tan YP, et al. 2012. Poly(vinyl alcohol) nanocomposites filled with poly(vinyl alcohol)-grafted graphene oxide[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4: 2387-2394.
- [7] Zhao X, Zhang QH, Chen DJ, et al. 2010. Enhanced mechanical properties of graphene-based poly(vinyl alcohol) composites[J]. *Macromolecules*, 43: 2357-2363.
- [8] Liang JJ, Huang Y, Zhang L, et al. 2009. Molecular-level dispersion of graphene into poly(vinyl alcohol) and effective reinforcement of their nanocomposites [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 19: 2297-2302.
- [9] Xu Z, Gao C. 2010. In situ Polymerization approach to graphene-reinforced nylon-6 composites[J]. *Macromolecules*, 43: 6716-6723.
- [10] Zhao X, Zhang QH, Hao YP, et al. 2010. Alternate multilayer films of poly(vinyl alcohol) and exfoliated graphene oxide fabricated via a facial layer-by-layer assembly[J]. *Macromolecules*, 43: 9411-9416.
- [11] Jiang L, Shen XP, Wu JL, et al. 2010. Preparation and characterization of graphene/poly(vinyl alcohol) nanocomposites [J]. *J Appl. Polym. Sci.*, 118: 275-279.
- [12] Podsiadlo P, Kaushik AK, Arruda EM, et al. 2007. Ultrastrong and stiff layered polymer nanocomposites [J]. *Science*, 318: 80-83.
- [13] Bandi S, Schiraldi DA. 2006. Glass Transition Behavior of clay aerogel/poly(vinyl alcohol) composites[J]. *Macromolecules*, 39: 6537-6545.
- [14] Lepoittevin B, Pantoustier N, Devalckenaere M, et al. 2002. Poly( $\epsilon$ -caprolactone)/clay nanocomposites by in-situ intercalative polymerization catalyzed by dibutyltin dimethoxide

- [J]. *Macromolecules*, 35: 8385-8390.
- [15] Kaushik AK, Podsiadlo P, Qin M, et al. 2009. The Role of Nanoparticle Layer Separation in the Finite Deformation Response of Layered Polyurethane-Clay Nanocomposites[J]. *Macromolecules*, 42: 6588-6595.
- [16] Alexandre M, Dubois P. 2000. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials [J]. *Mat. Sci. Eng. R.*, 28: 1-63.
- [17] Lu HD, Wilkie CA, Ding M, et al. 2011. Flammability performance of poly(vinyl alcohol) nanocomposites with zirconium phosphate and layered silicates [J]. *Polym. Degrad. Stabil.*, 96: 1219-1224.
- [18] Strawhecker KE, Manias E. 2000. Structure and properties of poly (vinyl alcohol) / Na + montmorillonite nanocomposites[J]. *Chem. Mater.*, 12: 2943-2949.
- [19] Mojumdar SC, Raki LJ. 2005. Preparation and properties of calcium silicate hydrate-poly(vinyl alcohol) nanocomposite materials [J]. *Therm. Anal. Calorim.*, 82: 89-95.
- [20] Bao C, Guo Y, Song L, et al. 2011. Poly(vinyl alcohol) nanocomposites based on graphene and graphite oxide: a comparative investigation of property and mechanism[J]. *J. Mater. Chem.*, 21: 13942-13950.
- [21] Liang J, Huang Y, Zhang L, et al. 2009. Molecular-level dispersion of graphene into poly(vinyl alcohol) and effective reinforcement of their nanocomposites[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 19: 1-6.
- [22] Raj SB, Sethuraman V, Francis S, et al. 2003. Supramolecular organisation via hydrogen bonding in trimethoprim sulfonate salts[J]. *CrystEngComm*, 5: 70-76.
- [23] Sun JX, Wang Q, Su R, et al. 2008. Enhanced compatibilization and orientation of polyvinyl alcohol/gelatin composite fibers using carbon nanotubes[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 107: 4070-4075.
- [24] Jeong JS, Moon JS, Jeon SY, et al. 2007. Mechanical properties of electrospun PVA/MWNTs composite nanofibers[J]. *Thin Solid Film*, 515: 5136-5141.



## 致 谢

时光有如捧在手心里的细沙，总在不经意间悄悄的流逝，留下美好的回忆和丰硕的收获。离别在即，回首在中国科学技术大学渡过的五年光阴，不禁唏嘘，感慨万千。这五年，给我留下很多美好的回忆，让我以后的人生旅途不再寂寞；这五年，给我留下很多深刻的教训，让我在未来的生活中不断警醒自己；这五年，也给我留下许多的人需要感谢。

迷时师渡，人生最幸运的事莫过在迷惘时候遇到一个能给自己指点迷津的人。在我憧憬徘徊的时候，我有幸遇到了我的授业恩师李良彬教授。他是一座永恒的灯塔，带我进入科学这片神圣而又浩瀚的海洋，传道、授业、解惑，让我不再迷惘；他是一座不倒的丰碑，渊博的学识，严谨的态度，务实的精神，开明的作风是我终生敬仰并学习的榜样；他是一个良友，正直乐观，平易近人，严肃而不失活泼，感染着身边每一个人；他是一位智者，谆谆教诲，如春风化雨，让我不再浮躁。在此，谨向我的恩师送上我最诚挚的敬意和祝福。

在这五年中，中科大周银贵教授、潘国强教授、汪啸工程师、东华大学张玉梅教授、中科院研究生院苗兵教授以及 Amherst 学院的 Wim H. de Jeu 教授在科研上给了我很多指导，实验室席金秀、邱友凤和王炜老师在生活和学习上给了我许多的关怀和帮助，而国家同步辐射实验室全体工作人员提供的良好条件让我的许多想法能够顺利的进行。在这里我要祝福并感激他们每一个人。

在这五年里，有众多的同窗和好友陪伴，有毕业的博士黄又举，邵春光、赵佰金、丛远华、李俊俊，硕士王广林、耿勇、王寅宁、柏莲桂、方郁野、徐松秀、颜廷姿、洪执华，也有尚未毕业的博士王道亮、陈炜、田楠、刘艳萍、周韦明、陈明明、崔昆朋、刘栋、韦承莎，Majid Khan，硕士周卫青、李海龙、苏凤梅、朱珊珊、纪又新、孟令蒲、陶娇娇、王震、李静、卢杰，以及博士后李向阳、黄宁东及组内詹玉华老师。我们一起经历风雨，一起感受阳光，一起承担失败，一起分享成功。也许我是你们生活中一个流星，但你们却是我生命中的恒星，我们一起渡过的时光将是我永恒的美好回忆。

在这五年里，我的未婚妻张文静默默地在背后支持鼓励我，让我不再轻狂，不再懵懂。雄关漫道真如铁，而今迈步从头越，在未来的人生道路上我们一起携手风雨同舟，成就我们的幸福。

最后，谨以此文献给我亲爱的父亲和母亲。

许璐

2013年5月记于中国科学技术大学





## 在读期间发表的学术论文与取得的其他研究成果

已发表论文:

- [1] **Xu L**, Huang YJ, Li JJ, Wang DL, Chen MM, Tao JJ, Cui KP, Pan GQ, Huang ND, Li LB. A new three dimensional (3D) multilayer organic material: synthesis, swelling, exfoliation and application. *Langmuir*. 2013, 29: 3813-3820.
- [2] **Xu L**, Li JJ, Wang DL, Huang YJ, Chen MM, Li LB, Pan GQ. Structure of polyamide 6 and poly(benzamide) in their rod-coil-rod triblock copolymers investigated with in situ wide angle X-ray diffraction. *Polymer*. 2011, 52: 1197-1205.
- [3] 许璐, 柏莲桂, 颜廷姿, 王玉柱, 王劫, 李良彬. 同步辐射小角和广角 X 射线在 高分子材料研究中的应用 [专论]. *高分子通报*. 2010, 10: 1-26. (被 21 世纪科学版化学专著系列《晶态聚合物结构和 X 射线衍射》采用列为第十五章, 为: “同步辐射 X 射线衍射在聚合物材料研究中的应用”(莫志深, 张宏放, 张吉东. 晶态聚合物结构和 X 射线衍射, 第 2 版. 北京: 科学出版社, 2010 年, 430-458.))
- [4] JJ Li, ND Huang, DL Wang, **L Xu**, YJ Huang, MM Chen, JJ Tao, GQ Pan, Ziyu Wu, LB Li. Highly ordered, ultra long nanofibrils via hierarchical self-assembly of ionic aromatic oligoamide. *Soft Matter*, 2013, 9: 4642-4647.
- [5] Huang YJ, Wang DL, **Xu L**, Cong YH, Li JJ, Li LB. Multiscale fibers via supramolecular self-assembly of a fully rigid, discotic aromatic aramid molecule. *Eur. Polym. J.* 2013, in press.
- [6] Wang DL, Huang YJ, Li JJ, **Xu L**, Chen MM, Tao JJ, Li LB. Lyotropic supramolecular helical columnar phases formed by  $C_3$ -symmetric and unsymmetric rigid molecules. *Chem. Eur. J.* 2013, 19: 685-690.
- [7] Li JJ, Huang YJ, Cong YH, **Xu L**, Wang DL, Hong ZF, Li LB, Pan GQ. Frustrated structures of polycaprolactam and poly(p-benzamide) in their rod-coil-rod copolymers. *Polymer*. 2010, 51: 232-239.
- [8] Huang YJ, Cong YH, Li JJ, Wang DL, Zhang JT, **Xu L**, Li WL, Li LB, Pan GQ, Yang CL. Anisotropic ionic conductivities in lyotropic supramolecular liquid crystals. *Chemical Communications*. 2009, 48: 7560-7562.

会议论文:

- [1] 李俊俊, 黄又举, 丛远华, 许璐, 王道亮, 李良彬. 聚酰胺类硬-软-硬三嵌

- 段共聚物的受限结构研究。全国高分子学术论文报告会论文摘要集(天津)。2009年, 228-228。
- [2] 黄又举, 丛远华, 李俊俊, 王道亮, 许璐, 李良彬。超分子液晶构筑的同轴纳米离子通道。全国高分子学术论文报告会论文摘要集(天津)。2009年, 514-514。