

学校编码: 10384
学号: 20720131150093

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

二维纳米材料的制备及其构象控制

Preparation and Conformation Control of Two-dimensional Nanomaterials

黄志锋

指导教师姓名: 白华 副教授
专业名称: 材料工程
论文提交日期: 2016 年 4 月
论文答辩时间: 2016 年 5 月
学位授予日期: 2016 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2016 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

低维纳米材料的制备和应用是近年来材料学科的研究热点。二维纳米材料由于其特殊的形貌和优异的性能，在化学、物理、材料和生物等各个领域都有重要的应用。在本论文中，我们将围绕二维材料的制备和构象控制展开研究，制备一种新的非层状结构材料的二维纳米片，并且提出了使二维石墨烯发生卷曲构象的新方法。本论文的具体研究内容和主要结果如下：

发展了一种新的方法，采用自下而上的策略制备了具有非层状结构材料的超薄二维氧化铝纳米片。首先利用均相沉淀法在氧化石墨烯模板上沉积一层无定形的碱性硫酸铝，然后经过高温煅烧得到纯的氧化铝纳米片。进一步探索了氧化铝纳米片的形成机理，发现无定形中间体对氧化铝纳米片的形成具有重要作用。将氧化铝纳米片应用于水中吸附氟离子，表现出高吸附量和快速的吸附动力学。

发展了基于有机溶剂辅助冷冻干燥法制备石墨烯纳米卷。利用冷冻干燥过程中高沸点溶剂引起的表面张力不对称性，实现控制石墨烯和氧化石墨烯从二维伸展构象转变为一维卷曲构象的过程。此后使用该方法制备了石墨烯与多种纳米材料的复合纳米卷。其中，进一步研究了石墨烯/聚苯胺复合纳米卷的电化学性能，发现石墨烯纳米卷可以有效限制聚苯胺在氧化还原过程中的体积变化，从而提高其作为超级电容器电极材料的循环稳定性。

本论文所发展的方法具有很好的普适性，对于制备非层状结构材料的二维纳米片和卷曲的二维材料即纳米卷具有重要的意义。

关键词： 石墨烯；氧化铝；纳米卷

Abstract

Low-dimensional materials are active area in materials science. Two-dimensional (2D) materials, as a group of low-dimensional materials, have demonstrated their wide applications in chemistry, physics, materials, and biology, due to their unique morphology and outstanding performance. In this thesis, we systematically investigate the preparation and conformation control of 2D materials. A novel 2D graphene-like aluminum oxide is prepared, and a new method to produce tube-like graphene nanoscrolls is devised.

Following the bottom-up strategy, we develop a novel method to synthesize two dimension aluminum oxide nanosheets (2D- Al_2O_3), which have non-layered structure. Our method involves depositing the amorphous basic aluminum sulfate (BAS) onto the GO template, and converting the BAS while removing the GO *via* calcination in air. Detailed investigation reveals that the amorphous structure of the precursor is crucial for the formation of intact 2D metal oxide nanosheets. The aluminum oxide nanosheets are used to adsorb fluoride ions in aqueous solution, and show large adsorption capacity and fast adsorption kinetics.

We devise a new method, namely, organic solvent assisted lyophilization (OSAL), to prepare graphene nanoscrolls (GNS). The organic solvents with high boiling point, are found able to induce asymmetric stress on the graphene sheets, and change the conformation of graphene from 2D stretching sheet to one-dimensional scroll. GNS and various GNS based composites are synthesized with this OSAL method. The electrochemical performance of GNS/PANI as the electrode materials in supercapacitor is further investigated. They show better cyclic stability compared with traditional graphene/PANI composite, because GNS can efficiently confine the PANI and release the strain of PANI during the redox cycles.

Key words: graphene; aluminum oxide; nanoscrolls

摘要.....	I
Abstract.....	II
目录.....	III
第一章 绪论	1
1.1 二维纳米材料	1
1.2 石墨烯与氧化石墨烯	2
1.2.1 石墨烯结构与性质.....	2
1.2.2 石墨烯的制备方法.....	3
1.2.3 氧化石墨烯.....	10
1.3 层状结构的二维材料	11
1.3.1 过渡金属硫化物.....	11
1.3.2 其他层状结构的二维材料.....	14
1.4 非层状结构材料的超薄二维纳米片	15
1.4.1 非层状结构材料的超薄二维纳米片的制备方法.....	15
1.4.2 非层状结构材料的超薄二维纳米片的应用.....	18
1.5 卷曲的二维材料：纳米卷	21
1.5.1 纳米卷简介.....	21
1.5.2 石墨烯纳米卷的制备方法.....	23
1.5.3 石墨烯纳米卷的应用.....	24
1.6 本论文的选题思路及研究内容	27
1.6.1 本论文的选题思路.....	27
1.6.2 本论文的主要内容.....	27
第二章 基于自下而上法制备超薄二维氧化铝纳米片	29
2.1 引言	29
2.2 实验部分	30
2.2.1 试剂.....	30
2.2.2 测试仪器.....	31

2.2.3 氧化石墨烯 (GO) 的制备与纯化.....	31
2.2.4 二维氧化铝纳米片 (2D-Al ₂ O ₃) 的制备.....	32
2.2.5 氟离子吸附实验.....	32
2.3 结果与讨论	33
2.3.1 2D-Al ₂ O ₃ 纳米片的制备	33
2.3.2 2D-Al ₂ O ₃ 纳米片的表征	34
2.3.3 2D-Al ₂ O ₃ 纳米片形成机理	39
2.3.4 2D-Al ₂ O ₃ 纳米片的吸附动力学研究	43
2.3.5 2D-Al ₂ O ₃ 纳米片的吸附等温线研究	45
2.4 本章小结	47
第三章 基于有机溶剂辅助冷冻干燥法制备石墨烯纳米卷.....	48
3.1 引言	48
3.2 实验部分	49
3.2.1 试剂.....	49
3.2.2 测试仪器.....	50
3.2.3 氧化石墨烯 (GO) 的制备与纯化.....	50
3.2.4 磺化石墨烯的制备.....	51
3.2.5 聚苯胺纳米纤维的制备.....	51
3.2.6 石墨烯复合纳米卷的制备.....	51
3.2.7 电极材料的电化学表征.....	52
3.3 结果与讨论	53
3.3.1 石墨烯纳米卷的表征.....	53
3.3.2 石墨烯纳米卷的形成机理.....	56
3.3.3 石墨烯复合纳米卷的制备.....	58
3.3.4 石墨烯/聚苯胺复合纳米卷的制备及电化学性能表征	59
3.4 本章小结	64
第四章 结论	65
参考文献	66
硕士期间发表的论文	86
致谢.....	87

Table of contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	II
Contents	III
Chapter I Introduction	1
1.1 Introduction of two dimensional (2D) nanomaterials	1
1.2 Graphene and graphene oxide (GO)	2
1.2.1 Structure and properties of graphene	2
1.2.2 Synthesis of graphene	3
1.2.3 Introduction of GO.....	10
1.3 Layered structured 2D materials	11
1.3.1 Transition metal dichalcogenide	11
1.3.2 Other layered structured 2D materials	14
1.4 Non-layered structured ultrathin 2D nanosheets	15
1.4.1 Synthesis of non-layered structured ultrathin 2D nanosheets.....	15
1.4.2 Application of non-layered structured ultrathin 2D nanosheets	18
1.5 Scrolled 2D materials: nanoscrolls	21
1.5.1 Introduction of nanoscrolls	21
1.5.2 Synthesis of graphene nanoscroll.....	23
1.5.3 Application of graphene nanoscroll	24
1.6 Research signification and research content	27
1.6.1 Research signification	27
1.6.2 Research content	27
Chapter II Bottom-up synthesis of ultrathin 2D-Aluminum oxide nanosheet	29
2.1 Introduction	29
2.2 Experimentals	30
2.2.1 Reagents and materials	30

2.2.2 Instruments.....	31
2.2.3 Preparation and purification of GO.....	31
2.2.4 Preparation of 2D-Al ₂ O ₃ nanosheet.....	32
2.2.5 Fluoride adsorption experiments.....	32
2.3 Results and discussion.....	33
2.3.1 Synthesis of 2D-Al ₂ O ₃ nanosheet.....	33
2.3.2 Characterization of 2D-Al ₂ O ₃ nanosheet.....	34
2.3.3 Formation mechanism of 2D-Al ₂ O ₃ nanosheet.....	39
2.3.4 Adsorption kinetic studies of 2D-Al ₂ O ₃ nanosheet.....	43
2.3.5 Adsorption isotherm studies of 2D-Al ₂ O ₃ nanosheet.....	45
2.4 Conclusion.....	47
Chapter III Preparation of graphene nanoscroll (GNS) based on organicsolvent assisted lyophilization.....	48
3.1 Introduction.....	48
3.2 Experimentals.....	49
3.2.1 Reagents and materials.....	49
3.2.2 Instruments.....	50
3.2.3 Preparation and purification of GO.....	50
3.2.4 Preparation of sulfonated graphene.....	51
3.2.5 Preparation of polyaniline nanofiber.....	51
3.2.6 Preparation of GNS based composites.....	51
3.2.7 Electrochemical characterization of electrode materials.....	52
3.3 Results and discussion.....	53
3.3.1 Characterization of GNS.....	53
3.3.2 Formation mechanism of GNS.....	56
3.3.3 Preparation of GNS based composites.....	58
3.3.4 Electrochemical characterization of GNS/PANI composites.....	59
3.4 Conclusion.....	64
Chapter IV Conclusion.....	65
References.....	66
Articles published during postgraduate.....	86
Acknowledge.....	87

第一章 绪论

1.1 二维纳米材料

二维纳米材料通常是指具有原子或者分子级别厚度,其平面尺寸可无限大的结构,被认为是一类最薄的材料。由于其具有大的比表面积和强的量子限制效应,这些材料呈现出独特的物理化学特性,在催化、能源、环境、生物、微电子等领域拥有广阔的应用前景,引起了广泛的研究兴趣^[1-4]。但是二维纳米材料的发展过程充满曲折,早在1934年,Peierls和Landau即发现严格的二维晶体材料由于其本身的热力学不稳定性,在室温环境下会迅速分解^[5, 6]。实际上,薄膜的融化温度随着厚度的减少而降低,一般在只有几十个原子层厚的时候开始变得不稳定^[7, 8]。理论计算表明,在有限温度下,二维简谐晶体结构中原子的热涨落位移将会发散,从而不能稳定存在。这个理论后来被Mermin推广并被许多实验结果支持^[9],因此当时人们普遍的观点认为任何二维晶体在一定温度下都不能稳定存在。直到2004年,石墨烯^[10]的发现颠覆了科学家们对二维晶体的传统认识。人们发现,石墨烯表面的起伏破坏了其完美二维结构特性,从而使其能够稳定存在。对石墨烯的研究极大地促进了二维纳米材料领域的发展^[11],使得二维纳米材料逐渐成为材料、化学、物理领域的研究热点。

目前,除石墨烯以外,人们已经采用不同的手段制备出大量的类石墨烯超薄二维纳米材料,如过渡金属硫化物(TMDs)^[12]、金属氧化物(MO)^[13, 14]、氮化硼^[15]、黑磷^[16]和层状双氢氧化物(LDH)^[17]等。合成二维材料的策略有两种,其中自上而下的剥离法是制备二维纳米材料最常用的手段。除此之外,自下而上的合成法也可以用来制备二维纳米片。在本章中,我们将对石墨烯和其他常见二维纳米材料的制备方法和主要应用做扼要的总结。

1.2 石墨烯与氧化石墨烯

1.2.1 石墨烯结构与性质

石墨烯是由 sp^2 杂化的碳原子紧密排列而成的蜂窝状晶体结构，每个碳原子与相邻的三个碳原子通过 σ 键相连接，如图 1-1 (a) 所示。六个碳原子在同一平面上形成正六边形的环，伸展形成片层结构。石墨烯的每个碳原子贡献剩余的一个 p 轨道电子形成大 π 键， π 电子可以自由移动，赋予石墨烯优异的导电性。通过 Monte Carlo 模拟以及透射电子显微镜观察发现，悬浮的石墨烯层片上存在大量的波纹起伏^[18,19]，振幅大约在 $0.8 \sim 1 \text{ nm}$ ，如图 1-1 (b) 所示。这些起伏破坏了石墨烯完美的二维晶体结构，使得石墨烯能够稳定存在。石墨烯与其他碳材料相比具有诸多优异的特性，列表 1-1 中。正是由于这些优异的性质，使其在电子器件^[20,21]、传感器^[22-24]、超级电容器等储能材料^[25,26]、聚合物复合材料^[27-30]以及光电催化与催化剂载体^[31-33]等诸多领域展现出巨大的应用前景。

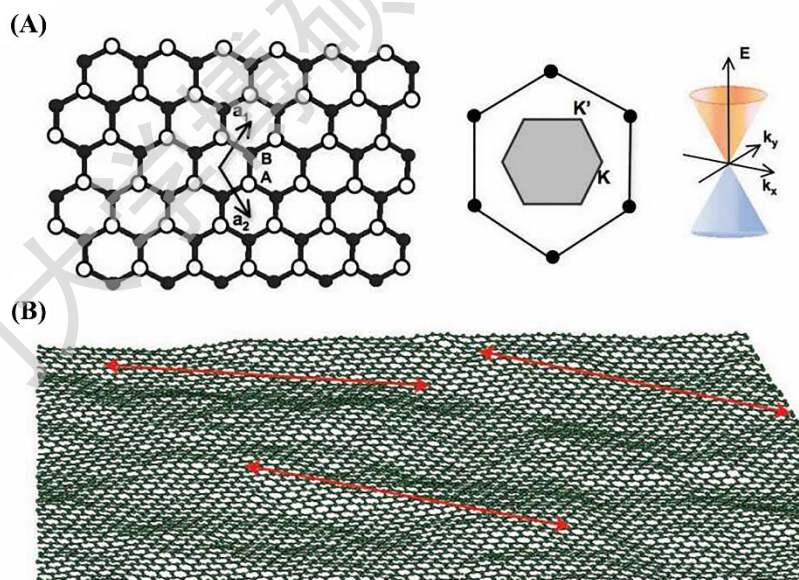


图 1-1 (A) 石墨烯的二维晶体结构示意图及其布里渊区^[34]；(B) 石墨烯表面起伏模拟计算图。红色箭头长度为 8 nm 。

表 1-1 石墨烯的重要物理性质

性质	石墨烯	参考文献
电子迁移率 ($\text{cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$)	20000	[35]
比表面积 (m^2 / g)	2600	[36]
电导率 (S m^{-1})	10	[37]
热膨胀系数 (10^{-6}K^{-1})	- 6	[38]
抗拉强度 (GPa)	125	[39]
弹性模量 (TPa)	1.1	[39]
热传导率 ($\text{kW} / (\text{m} \cdot \text{K})$)	4.84 ~ 5.3	[40]
透过率 (%)	97.7	[41]

1.2.2 石墨烯的制备方法

石墨烯最初是通过机械剥离法从高定向热解石墨中分离出来的。该方法的产量小,仅适用于小范围的基础研究。实际应用需要大批量生产,因此制备大面积、连续、透光/导电性可控的石墨烯薄膜具有重要的研究意义和实用价值。目前用于制备石墨烯的两大类方法:一类为自上而下的方法即基于石墨材料的剥离方法;另一类为自下而上的方法即基于碳原子的生长方法。

1.2.2.1 自上而下 (Top-down) 的方法制备石墨烯

(一) 剥离法

机械剥离法是一种属于自上而下的纳米技术,该方法使用简单的透明胶带或 AFM 针尖,在层状结构材料表面产生横向或者纵向作用力,从而将单层或少层材料从基底上剥离下来。机械剥离法是最早也是最简单的制备石墨烯的物理方法。石墨层与层之间以较弱的范德华力相结合,简单施加外力即可从石墨上直接将石墨烯“撕拉”下来。Geim 等^[10]于 2004 年采用胶带剥离石墨烯的方法就是典型的机械剥离法,但是该方法的缺点在于产量低,重复性差,不适用于大规模制备石墨烯。

液相剥离石墨烯也是一种自上而下的剥离方法。Hernandez 等^[42]于 2008 年报道了一种新型的有机溶剂超声剥离法,该方法将纯的石墨粉末分散在 N-甲基

吡咯烷酮 (NMP) 溶液中, 经过简单的超声处理即可在上层清液中得到产率约为 7% ~ 12% (质量分数) 的单层石墨烯。Lotya 等^[43]于 2009 年报道了石墨在十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 和水溶液中进行超声剥离得到石墨烯。该方法制备出 40% 的石墨烯层数小于 5 层并且有 3% 的石墨烯为单层。由于吸附在石墨烯表面的表面活性剂 SDBS 之间的库仑斥力作用, 从而使得制备出的石墨烯溶液能够稳定存在 6 周而不发生沉淀。剥离石墨层片所需要的剥离能与有机溶剂的表面张力和单位面积石墨层片的范德华力的匹配程度有关。两者越匹配, 剥离能越小, 分散效果越好^[42]。这两种方法相对简单易行, 成本低而且制备的石墨烯质量高, 缺陷少且能够分散在水中, 适合制备薄膜器件。但是, 该方法具有产量低, 剥离层数不均匀并且残留的表面活性剂会降低石墨烯的电导率等缺点, 并不适合应用于大规模石墨烯的合成以及制备基于石墨烯的复合材料。

Dai 等^[44]首先在 1000 °C 下进行预剥离可膨胀石墨, 然后用发烟硫酸 (含 20% 的 SO₃ 自由基) 处理, 使得在石墨层片之间再插入硫酸分子, 最后分散在含有四丁基氢氧化铵 (TBA) 的 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 溶液中, 由于 TBA 分子进一步的插入到石墨层片间, 在超声处理作用下很容易剥离出单层的石墨烯, 最后分散在 1, 2-二硬酯酸-3-磷脂酰乙醇胺-甲氧基聚乙二醇 (DSPE-mPEG) 溶液中, 如图 1-2 所示。该方法制备出大量悬浮在 DMF 溶液中的石墨烯并且 AFM 表征发现 90% 的石墨烯是单层的 (平均厚度为 1 nm), 并且统计发现石墨烯的平面尺寸平均约为 250 nm。

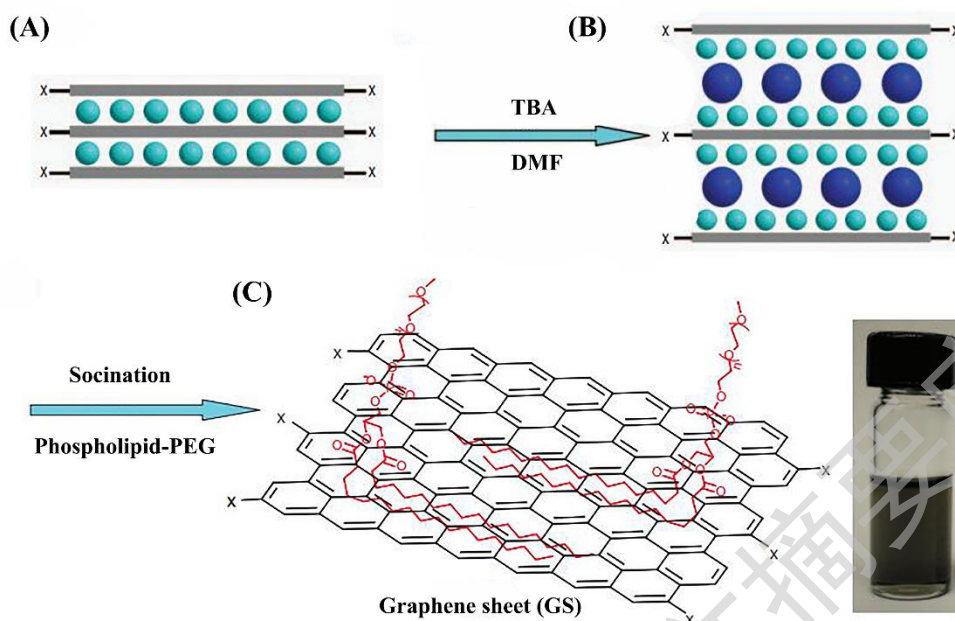


图 1-2 (A) 热处理之后的膨胀石墨层间插入硫酸分子（蓝绿色球）示意图；(B) 石墨层间再插入 TBA（蓝色球）示意图；(C) 接枝上 DSPE-mPEG 分子的石墨烯的示意图以及石墨烯的 DSPE-mPEG/DMF 溶液。

(二) 氧化还原法

氧化还原法是目前被广泛应用的一种液相法，此方法成本低，周期短，产量大，常被应用于石墨烯复合材料的制备。氧化还原法的原理如图 1-3^[45]：(1) 将石墨进行氧化处理，在石墨烯碳原子上引入大量含氧基团，得到氧化石墨；(2) 在水中超声剥离氧化石墨得到均匀稳定的氧化石墨烯（GO）胶体；(3) 脱氧还原 GO 胶体成导电的石墨烯。常见的还原手段包括化学还原、热还原、电化学还原等方法。在这些还原手段中，化学还原是最常用的一种，因为可以在不同的条件（溶液或者气体，酸性或者碱性）下使用不同的还原剂^[46]。

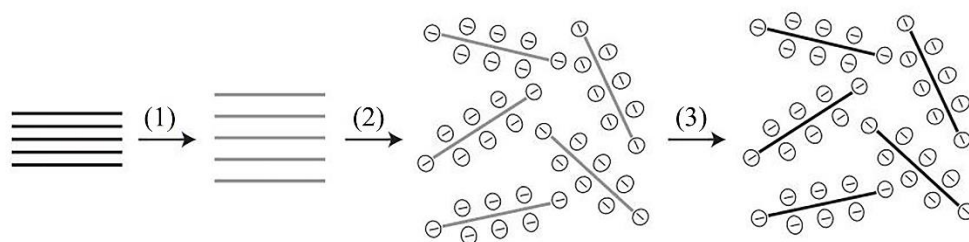


图 1-3 氧化还原制备石墨烯原理示意图。

用化学氧化还原法制备大量的石墨烯,最常用的还原剂是水合肼^[27,47]。Ruoff等^[48]首先提出用水合肼还原剥离的氧化石墨烯胶体溶液,之后由于出现团聚现象,因此加入聚苯乙烯磺酸钠对其进行改性,获得了在水中分散性良好的石墨烯溶液。Li等^[45]尝试不加入其他聚合物或者表面活性剂,仅将水合肼还原的氧化石墨烯通过加氨水改变溶液的pH即可将其均匀地分散在水中,制得的石墨烯的电导率达 7200 S m^{-1} ,该方法的优势在于不需要加入任何稳定剂就可以得到大量稳定的石墨烯溶液。Kaner等^[49]用水合肼处理去除氧化石墨烯薄膜上的含氧官能团得到大尺寸的单层化学转换石墨烯($20\times 40\text{ }\mu\text{m}$),水合肼处理氧化石墨烯薄膜示意图如图1-4。但是此类方法使用的还原剂水合肼是毒性很强的化合物。近期,研究者发展出多种低毒乃至生物相容的还原剂,包括氢碘酸、硼氢化钠、抗坏血酸等。值得注意的是,2010年,研究发现用氢碘酸(HI)成功地还原了GO^[50,51]。该方法可以用HI溶液和蒸汽分别还原GO胶体溶液以及薄膜,得到的石墨烯的电导率为 300 S cm^{-1} ,该数值远远大于其他化学还原手段获得的石墨烯^[46]。

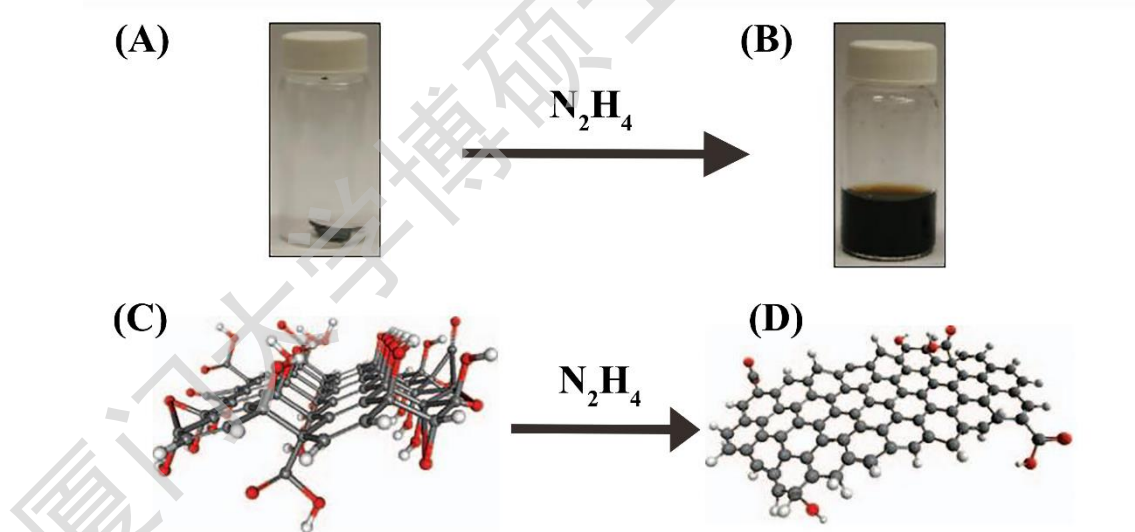


图 1-4 (A) 玻璃瓶中的氧化石墨烯薄膜; (B) 水合肼处理后的化学转换石墨烯分散液; (C) 氧化石墨烯的三维分子模型(灰色:碳,红色:氧,白色:氢); (D) 化学转换石墨烯的三维分子模型。

氧化还原方法制备的石墨烯存在一些不足之处,例如存在五元环、七元环拓扑缺陷和羟基基团的结构缺陷。石墨烯的这些缺陷使其部分物理性能下降,在应

用方面受到限制。除此之外，热还原法^[52,53]等也被用来还原氧化石墨烯。通过高温热还原可以得到高度石墨化的产物，含氧量极低。电化学还原作为一种温和可控的还原手段，近年来也得到研究人员的重视。电化学还原可在电极表面原位生成石墨烯，非常适合制备石墨烯修饰电极^[54]。

1.2.2.2 自下而上 (Bottom-up) 的方法制备石墨烯

(一) 化学气相沉积法 (CVD)

气相法是指在气态或者等离子态中直接生长石墨烯的方法，包括化学气相沉积法 (CVD)、电弧放电法等。其中 CVD 法是一种典型的自下而上合成石墨烯的方法，其主要是通过将基底材料暴露在热裂解气相前驱体中，在高温条件下分解碳原子并在金属基底上 (Cu、Ni) 沉积并逐渐生长成连续的石墨烯薄膜。但是石墨烯在镍和铜基底上的生长机制不同，最主要的区别在于碳在 Cu 和 Ni 中的溶解度不同。碳和 Cu 不互溶，Cu 的主要作用是在其表面催化分解 CH_4 ^[55]。由于碳原子在 Cu 表面吸附结晶生成石墨烯，当一层石墨烯形成并覆盖在 Cu 表面后会抑制后续碳原子的沉积，因此在一定条件下 Cu 基底上生长的石墨烯可控制为单层。然而碳与 Ni 在高温的时候形成固溶体，在冷却时过饱和的碳在 Ni 表面析出，形成石墨烯。

2006 年，Somani 等^[56]首次用 CVD 法在 Ni 表面合成石墨烯。该工作中使用樟脑作为前驱体，通过先沉积后热解的过程得到大约 35 层堆叠的石墨烯片，CVD 法从此被认为是制备大尺寸石墨烯的最有效的手段。Yu 等^[57]报道使用甲烷通过 CVD 沉积在多晶 Ni 表面制备 3 ~ 4 层高质量石墨烯的方法，研究发现石墨烯的生成取决于碳原子在 Ni 中的表面溶解和析出过程，因此冷却速度对石墨烯的生长具有很大的影响。Hong 等^[37]报道使用甲烷通过 CVD 沉积在 Ni 基底上制备石墨烯薄膜，其具有低电阻以及高达 80% 的光透过率，并且发明两种方法把石墨烯转移到任意基底上，示意图如图 1-5。

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.