

# 结构精确石墨烯纳米带的水相超分子自组装及其光热转换应用

姜学松

(上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

**摘要:** 近年来, 结构规则的石墨烯纳米带(GNRs)因其可控的光、电、磁等物理性能吸引了人们的广泛关注。但是, GNRs 之间很强的  $\pi$ - $\pi$  相互作用使其在溶剂中难以分散, 严重阻碍了其液相物化性能, 以及对其超分子组装和潜在应用的研究。上海交通大学麦亦勇研究员团队采用溶液合成法, 合成了具有精确结构的石墨烯纳米带, 并在其边缘接枝亲水聚氧化乙烯(PEO)柔性链, 获得一种新型的“Rod-Coil”大分子刷(GNR-PEO)。GNR-PEO 在常用有机溶剂以及水中具有良好的分散性; 在水中分散质量浓度可高达 0.5 mg/mL(GNR 骨架浓度)。更有趣的是, GNR-PEO 在水相中自组装成超长的一维条带或具有可控直径和螺距的弹簧状螺旋超分子结构。该超分子组装体在水中呈现近红外吸收, 并能高效地将近红外光转换成热量。他们的研究不仅实现 GNRs 的液相分散, 极大拓宽了 GNRs 的研究范围, 也证明了 GNRs 在光热转换领域的潜在应用, 为 GNRs 在光热肿瘤治疗等领域的应用开发开辟了途径。

**关键词:** 石墨烯纳米带, “Rod-Coil” 分子刷, 超分子自组装, 光热转换

中图分类号: O631

文献标志码: A

## Supramolecular Self-assembly and Photothermal Conversion of Structurally Defined Graphene Nanoribbons in Aqueous Phase

JIANG Xue-song

(School of Chemistry & Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

**Abstract** Structurally well-defined graphene nanoribbons (GNRs) have attracted great interest because of their unique optical, electronic, and magnetic properties. However, strong  $\pi$ - $\pi$  interactions within GNRs result in poor liquid-phase dispersibility, which impedes further investigation of these materials in numerous research areas, including supramolecular self-assembly. Recently, Mai's group synthesized a type of “rod-coil” brush-like macromolecules consisting of structurally defined GNRs grafted with hydrophilic poly(ethylene oxide) (PEO) chains (denoted as GNR-PEO). The PEO grafting affords the GNRs with excellent dispersibility in water with high GNR concentrations of up to 0.5 mg/mL. More interestingly, GNR-PEO exhibits 1D hierarchical self-assembly behavior in aqueous phase, leading to the formation of ultralong nanobelts, or spring-like helices, with tunable mean diameters and pitches. Moreover, the superstructures in aqueous dispersions absorbed in the near-infrared range, which enabled highly efficient conversion of photon energy into thermal energy. Mai's study not only opens avenues for fundamental study of GNR self-assembly, but also affords opportunities to extend GNR research to a wide range of aqueous-based fields, such as photothermal tumor therapy.

**Keywords:** Graphene nanoribbons, “rod-coil”, supramolecular self-assembly,

收稿日期: 2018-04-23

作者简介: 姜学松 (1977-), 男, 湖北黄冈人, 博士生导师, 研究员, 主要从事响应性高分子材料及表面研究。E-mail: ponygle@sjtu.edu.cn

## photothermal conversion

石墨烯纳米带 (GNRs), 即条带状石墨烯, 由于其优异的光、电及磁性能, 在光/电材料领域具有巨大的潜在应用价值, 成为近年来化学、物理和材料等领域的研究热点<sup>[1-2]</sup>。GNRs 可通过自上而下 (top-down) 和自下而上 (bottom-up) 两种方法制备。top-down 法主要包括石墨烯片的切割或刻蚀以及碳纳米管的纵向剖割或刻蚀等<sup>[1]</sup>。相比于 top-down 的制备方法, bottom-up 化学合成法在制备规模、尺寸 (长度和宽度) 及边缘结构精确控制上具有显著的优势<sup>[3]</sup>。但是, 由于 GNRs 之间存在强烈的  $\pi$ - $\pi$  相互作用, 导致所制备的 GNRs 聚集严重, 在溶剂中难以分散, 严重阻碍了其液相物化性能, 超分子自组装及潜在应用等的研究。因此, 有必要在化学合成 GNRs 的基础上, 寻找合适的方法对 GNRs 进行功能化, 实现其良好的液相分散性和可加工性。上海交通大学麦亦勇研究员团队长期从事 GNRs 合成方法学、功能化、自组装及其潜在应用研究。近期, 他们在可水相分散的 GNRs 的可控制备及超分子自组装研究方面取得了显著进展。本文对他们的研究工作进行简要评述。

麦亦勇团队采用 “bottom-up” 液相化学合成策略, 在二氯取代的齐聚亚苯基前体分子上巧妙地引入了末端含有酯基的烷基链, 采用 Yamamoto 聚合及 Scholl 反应将前体分子转化成石墨烯纳米带, 再通过水解反应将石墨烯纳米带侧向烷基链末端的酯基转变成羧基, 最后通过 “graft to” 的方法制备了以结构精确 GNRs 为刚性骨架 (Rod), 亲水聚氧化乙烯 (PEO) 为柔性侧链 (Coil) 的新型 “rod-coil” 大分子刷 (简称 GNR-PEO)<sup>[3-5]</sup>。其中, 他们在长度为 30 nm 且具有 armchair 边缘结构的 GNRs 上分别修饰重均分子量为 400, 1000, 2000 的 PEO, 得到了三种接枝率为 42%~51% 的 rod-coil 分子刷, 分别命名为 GNR-PEO400、GNR-PEO1000 和 GNR-PEO2000。

亲水的 PEO 链赋予 GNRs 良好的液相分散性, 特别是水相分散性 (图 1(a))<sup>[5]</sup>。GNRs 在水中的分散性可以通过改变 PEO 链的长短来调节, 随着 PEO 链长度的增加, 最大分散浓度增加; GNR-PEO2000 在水中的最大分散浓度可达 0.50 mg/mL (图 1(b))。得益于 GNR-PEO 在溶剂中优异的分散性, 麦亦勇团队对 GNRs 分散液的光学性质进行了研究。GNR-PEO 在四氢呋喃 (THF) 中的最大吸收峰在 650 nm, 光学带隙约为 1.3 eV。相比之下, 水相中的 GNRs 由于  $\pi$ - $\pi$  相互作用及疏水作用造成的聚集, 使得 GNR-PEO 在水中的最大吸收峰显著红移至 750~850 nm 的近红外区 (图 1(c))。

更为有趣的是, 接枝不同长度 PEO 链的 GNR-PEO 样品在水相中自组装成超长的一维条带状纳米结构或螺旋状纳米结构 (图 1(d)~(f))<sup>[5]</sup>。GNR-PEO400 在水相中聚集成由纳米级条带状超分子初级组装体并排而成平均宽度为  $(108 \pm 80)$  nm, 长度为 5~15  $\mu$ m 的条带状组装体。根据 TEM 和 AFM 数据的分析结果, 纳米条带状超分子初级组装体的宽度约为  $(25 \pm 1)$  nm, 干态下的高度约为 2.5 nm, 与无扰态下的 GNR-PEO400 的长度 (30 nm) 和宽度 (3.2 nm) 一致, 表明纳米条带状初级超分子组装体是由单个 GNRs-PEO 平行并排聚集而成。

GNR-PEO1000 和 GNR-PEO2000 自组装形成超长的螺旋纳米结构 (图 1(e)~(f))<sup>[5]</sup>。TEM 照片显示, GNR-PEO1000 在水相中形成弹簧状螺旋超分子结构, 直径约为  $(23 \pm 2)$  nm, 长度为 5~10 nm, 螺距为  $(48 \pm 1)$  nm。这些超分子螺旋线中左旋右旋结构并存。大部分螺旋结构由两根子螺旋线交缠而成, 同时也有少量 (<20%) 螺旋结构是由多根子螺旋结构缠绕而成。子螺旋结构由宽度为 25 nm, 高度为 2.4 nm 的纳米条带状初级超分子组装体发生螺旋化而形成。这些构成子螺旋结构的纳米条带状初级超分子组装体的尺寸接近 GNR-PEO1000 的无扰态尺寸, 说明 GNR-PEO1000 先聚集成纳米级条带状初级超分子组装体, 而后在 PEO 链的位阻作用下螺旋形成子螺旋结构, 再由子螺旋结构进一步缔合、缠绕形成超长的螺旋结构。GNR-PEO2000 在水相的自组装形成与 GNRs-PEO1000 类似的弹簧状螺旋结构, 但具有较小的平均长度、直径和螺距。这一发现在螺旋组装体的研究中具有重要参考价值。

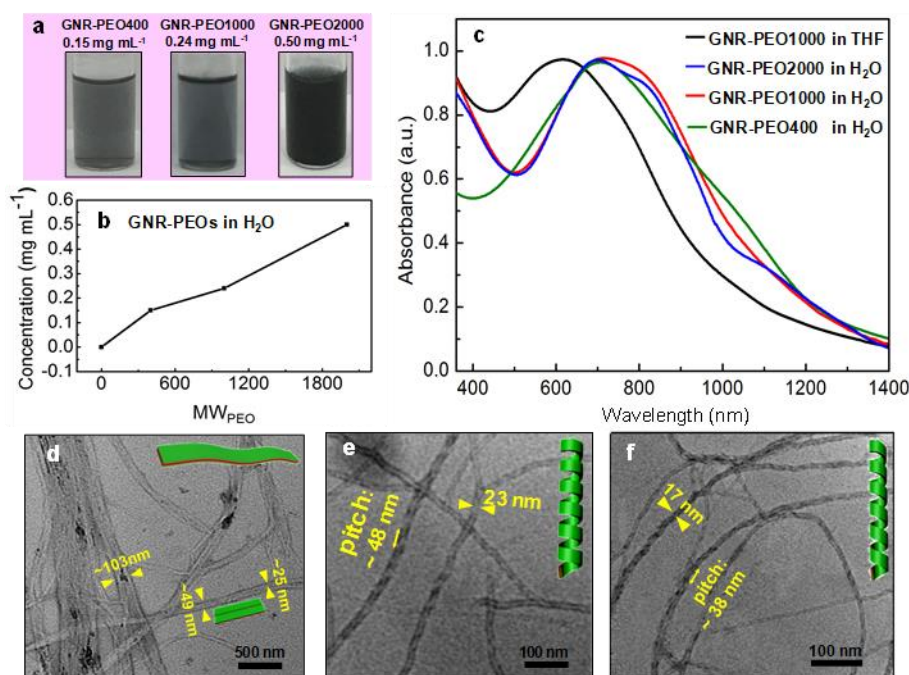


图 1 GNR-PEOs在水中的分散性及超分子纳米结构<sup>[5]</sup>. (a) GNR-PEOs在水相的分散; (b) GNR-PEOs在水中的最大分散质量浓度与PEO链长的关系; (c) GNR-PEO1000在THF溶液中与GNR-PEOs在水相中的紫外-可见吸收光谱(0.01 mg/mL GNR骨架浓度); (d) GNR-PEO400在水中的超分子结构; (e) GNR-PEO1000在水中的超分子结构; (f) GNR-PEO2000在水中的组装结构

Fig. 1 Dispersion and supramolecular nanostructures of GNR-PEOs in the aqueous phase <sup>[5]</sup>. (a) Aqueous dispersions of GNR-PEOs; (b) Relations of the maximum dispersion concentration of GNR-PEO and the molecular weights of the grafted PEO chains; (c) UV-Vis spectra of GNR-PEO1000 in THF and GNR-PEOs in H<sub>2</sub>O (0.01 mg/mL GNR backbone); (d~f) Typical TEM images of the superstructures from GNR-PEOs in the aqueous phase

GNR-PEO在水中的优异分散性为其在水相中的潜在应用研究提供了契机。该团队的研究发现, GNR-PEO的水相分散液在近红外激光照射下可以将所吸收的近红外光转变成热, 且温度的升高受PEO链长的控制(图2(a)) <sup>[5]</sup>。GNR-PEO2000因具有最好的分散性, 在相同的实验条件下, 它具有最高的光热转换效率。当GNR骨架浓度为0.05 mg/mL时, 在近红外激光 (2.5W/cm<sup>2</sup>) 激光照射下, GNR-PEO2000水分散液在3 min内温度上升至69.4 °C, 而GNR-PEO400和GNR-PEO1000则分别上升至37.7 °C和53.3 °C(图2(b))。由于GNR-PEO2000在808 nm处具有更强的吸收, 在相同的实验条件下, GNR-PEO2000分散液的光热转换效率高达31%, 高于单壁碳纳米管(SCNTs, 28%)、氧化石墨烯(12%)、二维MoS<sub>2</sub>(12%)、二维MnO<sub>2</sub>(10%)和金纳米粒子(AuNPs, 11%)等常用低维光热转换材料的转换效率(图2(c)) <sup>[6-10]</sup>。同时, GNR-PEO分散液具有优异的光热转换稳定性, 加热-冷却循环5圈之后, GNR-PEO分散液在近红外激光照射下通过光热转换使分散液能达到的最高温度衰减不到1 °C。

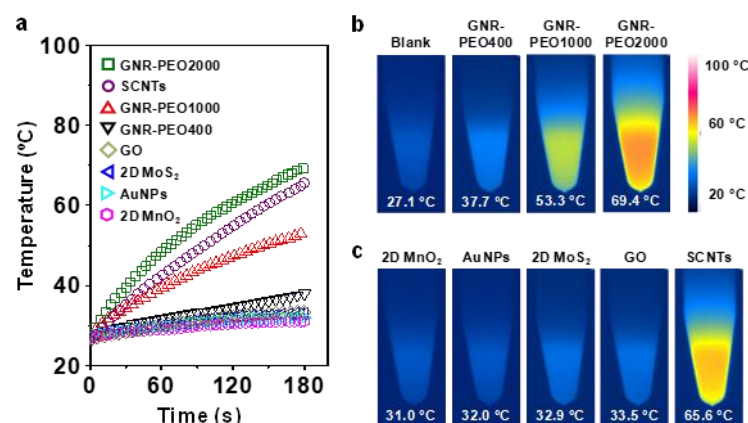


图 2 (a) GNR-PEO和其他低维光热转换试剂在激光照射下温度升高与时间的关系(0.05 mg/mL; AuNPs, 50  $\mu$ L; 808 nm, 2.5 W/cm²); (b) GNR-PEOs在水分散液的热量分布图像; (c) 不同种类的低维光热转换材料的热量分布图<sup>[5]</sup>

Fig. 2 (a) The time-dependent temperature increase of aqueous dispersions of GNR-PEO and different low-dimensional materials (0.05 mg/mL; AuNPs (50 nm)) under NIR light irradiation (808 nm, 2.5 W/cm²); (b) Thermal images of the GNR-PEO aqueous dispersions;(c) Thermal images of the aqueous dispersions of different low-dimensional materials<sup>[5]</sup>

总之，麦亦勇研究员团队在 GNR 合成前体分子上引入活性反应位点，通过后修饰的方法将不同长度的 PEO 链接枝到 GNR 的边缘制备了具有优异液相分散性的新型两亲性“rod-coil”分子刷。以此为契机，他们获得了 GNRs 在水相中的超分子组装结构并开发了 GNRs 在水相中的光热转换潜在应用。他们的研究不仅将 GNRs 的研究推广到了液相体系，也为 GNRs 的超分子自组装和水相中的潜在应用研究开辟了途径，极大拓宽了 GNRs 的研究范围。

## 参考文献

- [1]. Terronesa M, Botello-Méndezb A R, Campos-Delgadoc J, et al. Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications[J]. Nano Today, 2010: 5, 351-372.
- [2] Chen L, Hernandez Y, Feng X L, et al. From nanographene and graphene nanoribbons to graphene sheets: Chemical synthesis[J]. Angewandte Chemie, 2012, 51(31): 7640-7654.
- [3] Huang Y J, Mai Y Y, Yang X W, et al. Temperature-dependent multidimensional self-assembly of polyphenylene-based "rod-coil" graft polymers[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(36), 11602-11606.
- [4] Huang Y J, Mai Y Y, Beser U, et al. Poly (ethylene oxide) functionalized graphene nanoribbons with excellent solution processability[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016 , 138 (32) :10136.
- [5] Huang Y J, Dou W T, Xu F G, et al. Supramolecular nanostructures of structurally defined graphene nanoribbons in the aqueous phase[J]. Angewandte Chemie, DOI:10.1002/anie.201712637.
- [6] Splinter R, Hooper B A. An Introduction to Biomedical Optics[M]. Taylor & Francis, New York, Light-Tissue Interaction Variables, 2007, 220.
- [7] Robinson J T, Tabakman S M, Liang Y Y, et al. Ultrasmall reduced graphene oxide with high near-infrared absorbance for photothermal therapy[J]. Journal of the American Chemical

Society, 2011 , 133 (17) :6825-6831

- [8] Kurapati R, Kostarelos K, Prato M, et al. Biomedical uses for 2D materials beyond graphene: Current advances and challenges ahead[J]. Advanced Materials, 2016 , 28 (29) :6052-6074.
- [9] 周永丰. 聚肽嵌段共聚物/均聚物共混自组装: 一种构筑仿病毒粒子的方法[J]. 功能高分子学报, 2018,3(2): 95-97;
- [10] 杨纤, 冯纯, 陆国林, 黄晓宇. 结晶驱动自组装的研究进展[J]. 功能高分子学报, 2017,30(1):15-33.