

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.02.027

生物分子辅助剥离和分散石墨烯等二维材料研究进展^{*}刘伟伟^{1,2}, 雷海波¹, 张英超¹, 冯丽娟¹, 郑兴荣¹, 李斌¹, 张姗姗¹, 李国福¹, 李国胜¹

(1. 潍坊科技学院, 山东潍坊 262700; 2. 凯里学院, 贵州凯里 556011)

摘要: 由于其独特的结构和性能, 石墨烯等二维材料成为了目前世界范围的研究焦点。二维材料在水性介质中的制备通常有更好的生产安全性、可操作性和生物相容性。综述了生物分子(蛋白质、核苷酸、多糖、纤维素和胆汁盐等)作为助剂在液相直接剥离和分散制备石墨烯、过渡金属二硫化物、过渡金属氧化物和六方氮化硼等二维材料中的研究进展, 指出了生物分子剥离二维材料中需要解决的问题及今后的研究方向。

关键词: 石墨烯; 液相剥离; 生物分子; 二维材料; 进展

中图分类号: TB321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)02-0120-04

Research Progress of Biomolecule-Assisted Exfoliation and Dispersion of Graphene Two-Dimensional Materials

Liu Weiwei^{1,2}, Lei Haibo¹, Zhang Yingchao¹, Feng Lijuan¹, Zheng Xingrong¹, Li Bin¹, Zhang Shanshan¹, Li Guofu¹, Li Guosheng¹

(1. Weifang University of Science and Technology, Weifang 262700, China; 2. Kaili University, Kaili 556011, China)

Abstract: Owing to their unique structure and performance, graphene and other two-dimensional materials are currently the focus of extensive and concerted research efforts. Working in aqueous medium is generally advantageous in terms of production safety, handleability and biocompatibility of two-dimensional materials. The progress of using biomolecule (proteins, nucleotides, polysaccharides, cellulose, bile salts, etc.) to assist in the exfoliation and colloidal stabilization of graphene and other two-dimensional (2D) materials (transition metal dichalcogenides, transition metal oxides, hexagonal boron nitride, etc.) were reviewed, and the challenges in the development of biomolecule additives for producing well-exfoliated 2D materials were presented.

Keywords: graphene; liquid-exfoliation; biomolecule; two-dimensional material; progress

石墨烯和其它二维(2D)材料,包括层状过渡金属二硫化物(TMD,如MoS₂或WS₂等)和过渡金属氧化物(TMO,如WO₃等)、六方氮化硼(h-BN)等,由于其在厚度方向从三维层状块体降维到单层或少层纳米片会产生许多奇异的物理性质,这些性质有望激发下一代的科技革新,从而成为了目前世界范围的研究焦点。特别是基于2D材料在性质和结构方面的优势,有望首先在诸如电子学、光子学、能量转换/存储、生物医学/传感、化学感测等许多关键技术领域产生重大影响^[1-2]。

自2008年以来的研究表明石墨烯和其他2D材料可以通过在某些(通常是高沸点)有机溶剂中的液相直接剥离获得,也可以在离子液体^[3]或在水性介质中进行类似的制备。其中,在水性介质中的制备通常有更好的生产安全性、可操作性和在生物医学等方面的兼容适用性。然而,许多2D材料(包括石墨烯、TMD和h-BN等)都是疏水性的,需要使用某些稳定剂或表面活性剂才能将其在水性介质中剥离和分散。目前的研究已经检验了多种离子表面活性剂^[4]和非离子表面活性剂^[4-8]的效用,但是这些表面活性剂中的大多数都是通过化学合成而来,对所得2D材料的制备成本、环境影响、毒性或生物相容性等会造成不利影响。生物分子辅

助剥离的潜在优势包括生产过程中更好的可持续性、环境友好性、剥离的纳米片有更好的生物相容性^[9]以及与生物分子的非共价官能化能力等,并可以将其产物进一步衍生化以用于不同的实际用途。笔者综述了生物分子作为助剂在液相直接剥离和分散制备石墨烯、过渡金属二硫化物、过渡金属氧化物和六方氮化硼等二维材料中的研究进展,并对生物分子剥离二维材料中需要解决的一些挑战进行了展望。

1 二维材料制备方法

为了实现对石墨烯和其他2D材料的有效利用,首先需要开发能够大规模生产此类材料的方法,特别是能够高质量、低成本、易实施和能放大规模的工艺。目前石墨烯的制备方法还很难实现这些要求,普遍采用的各种自下而上和自上而下的方法都有各自的优势与不足。在自下而上的方法中,化学气相沉积(CVD)法依赖于某些有机或无机前驱体在催化基底上的反应来制备大面积、高质量的石墨烯或TMD,特别适合于电子学或光子学中的高端应用^[10-11]。然而CVD工艺目前受限于需要使用高温和真空,并且随后需

^{*} 国家自然科学基金项目(51562017, 11462007)

联系人: 刘伟伟, 博士, 主要从事纳米层片材料的研究

收稿日期: 2016-12-05

要将晶片转移到适当目标衬底的过程也会造成性能的弱化。

另一方面,自上而下的生产方法基于对片层块体剥离后得到相应 2D 材料的单层或少层纳米片,特别是在液相中利用超声波^[12-14]、剪切力^[15]或电化学插层等直接剥离^[16]的方法,能够提供较大量的在胶体分散液中的较高质量的 2D 纳米片,以此为基础,后续可以针对不同的用途方便地将其加工成涂层、薄膜、复合材料和混合物等形态。然而直接液相剥离也有一些缺点,最显著的是剥离产率偏低、纳米片尺寸和厚度的多分布性^[12-14],但是该工艺的简单性和通用性使其对许多前瞻性技术有较大的吸引力,例如剥离的纳米片可以用作机械增强或导电复合材料中的填料、用于低成本的印刷电路、作为药物递送载体、催化剂和催化剂载体以及超级电容器和锂电池的电极材料等。与化学剥离相比,直接剥离通常能够保持层状材料的原始结构,避免引入大量的结构缺陷对其性能造成损害。

为了拓宽通过直接液相剥离 2D 材料的适用性,近期的研究已经探索了使用生物分子等天然稳定剂的效用,包括蛋白质/肽、核苷酸/DNA、多糖、胆汁盐等。生物分子辅助剥离的潜在优势包括生产过程中更好的可持续性、环境友好性、剥离的纳米片有更好的生物相容性^[9]以及与生物分子的非共价官能化能力等,并可以将其产物进一步衍生化以用于不同的实际用途。

2 生物分子辅助剥离和分散研究进展

多数层状材料(石墨、TMD 或 h-BN 等)以及从其块体剥离得到的高质量单层和少层纳米片都显示出较强的疏水性。因此,在水中通过超声或剪切力等手段直接剥离和分散此类纳米片的过程需要使用适当的稳定助剂才能实现^[13]。此类稳定助剂通常需要表现出两亲的特性,其中两亲助剂的疏水部分可以较容易地吸附在疏水性纳米材料的表面,其具有极性、离子性质的亲水部分则与水性介质发生强烈相互作用,从而提供纳米材料通过空间位阻或静电排斥来实现胶体稳定分散。

2.1 蛋白质和肽

肽和蛋白质是由氨基酸残基组装形成的生物分子,两者之间的主要区别在于氨基酸序列的长度:肽是短序列,而蛋白质由更长的序列组成。在水环境天然状态下,蛋白质具有明确的空间构象,某些残基会暴露在生物分子的外表面,其它残基则被限制在分子的核心内以使其溶剂化自由能最小。因为残基的物理化学特性依赖于其特定类型(残基可以具有阴离子,阳离子,极性非离子或疏水特性等),所得肽/蛋白质通常是亲水性和疏水性链段的组合,使得它们可以用作石墨烯和其他 2D 材料的剥离和胶体稳定的两亲分散助剂。蛋白质和肽已经被研究报道用于碳纳米管(CNT)的

解束和随后的分散^[17-19],牛血清白蛋白(BSA)的初步工作已表明使用蛋白质来剥离、分散石墨烯是可行的^[20]。

疏水蛋白是丝状真菌在生长的特定时期分泌的一类具有特殊物理化学性质的微生物粘附蛋白,其在外表面的一侧上显示出一系列疏水性残基,使得其能通过自我装配在两相界面形成两亲性蛋白膜。相比之下,许多常规蛋白质倾向于将疏水性残基限制在内部、将亲水性残基暴露在其外表面。P. Laaksonen 等^[21]将疏水蛋白作为在水性介质中直接剥离石墨烯的分散助剂进行了研究,一些层状 TMD 也已成功地使用 BSA 在水中实现了剥离/分散。Guan Guijian 等^[9]报道了通过长时间(48 h)、低功率超声处理逐层剥离法制备得到了 MoS₂, WS₂ 和 WSe₂ 纳米片在水中的分散液,产物浓度超过 1 mg/mL 并且能够稳定分散超过 1 年以上,结果显示 BSA 作为 TMD 分散剂比合成类聚合物(聚丙烯酸和聚乙烯吡咯烷酮)等具有更好的效果。而且 BSA 的浓度对 TMDs 产物的形态也有影响,当 BSA 浓度 < 2 mg/mL 时可以获得以单层 TMDs 为主的分散液,BSA 浓度在 2 ~ 4 mg/mL 的范围内则获得以多层 TMDs 为主的分散液。由于 BSA 稳定的单层 MoS₂ 纳米片具有很高的比表面积,其表现出对 2,4-二氯苯氧乙酸等农药具有良好的吸附能力。用成纤维细胞进行的细胞活性检测(MTT 测定)也表明剥离的 MoS₂ 纳米片具有良好的生物相容性^[9],其中在 BSA 粘附的单层 MoS₂ 纳米片测试中的细胞活性达到了用聚丙烯酸和聚乙烯吡咯烷酮等作分散助剂测试中细胞活性的两倍,表明 BSA 作分散助剂能获得更好的生物相容性。

2.2 核苷酸, RNA 和 DNA

核苷酸是由三部分的有机分子,即非极性疏水性的芳香族含氮碱基(核碱基)、含五个碳原子的糖基和强极性的磷酸基团构成。这种化学结构意味着核苷酸具有两亲特性,可以被作为 2D 材料的直接剥离和稳定中的分散助剂,类似地还有诸如 RNA 和 DNA 等核酸结构。

黄素单核苷酸(FMN)是一种维生素 B2 的衍生物(结构中包含二甲基化异咯嗪基作为核碱基,一个核糖基和一个磷酸基团),有报道将 FMN 用作碳纳米管的表面活性剂^[22],并且理论计算结果表明,其异咯嗪基在纳米管壁上具有较高的吸附能^[23]。后续的研究结果证实,FMN 能够强烈吸附到还原的氧化石墨烯纳米片上^[24-27],并且原始石墨粉末也可以通过超声处理成功地剥离和分散在 FMN 水溶液中^[24]。值得指出的是,使用较低浓度的 FMN(FMN/石墨烯质量比低至约 0.04)就可以获得具有长期稳定性的石墨烯分散液,与其它常用表面活性剂相比,该质量比要低一到两个数量级,这对后续制备的材料和器件的性能都是有利的^[6,28-30]。比如用低含量 FMN 稳定分散的石墨烯纳米片组装成的薄膜

表现出较高的导电性(52 000 S/m),并且不需要进行高温退火等后处理,此外使用 FMN 作为分散助剂还可以获得比多数表面活性剂更高的石墨烯分散浓度(50 mg/mL)。

2.3 多糖和植物提取物

多糖是由多个单糖分子脱水聚合,以糖苷键连接而成的直链或者有分支的长链碳水化合物分子。纤维素是自然界中分布最广、含量最多的一种复杂的多糖,大量葡萄糖残基通过糖苷键连接而成。纤维素的两亲特性来源于其吡喃葡萄糖环上的亲水性羟基和疏水性 C—H 部分^[31]。P. M. Carrasco 等^[32]使用相对少量的纤维素纳米晶体通过在水中直接液相剥离获得了大部分是单层石墨烯的稳定的浓缩分散液,其中纤维素纳米晶的作用主要依赖于其在硫酸的提取过程中产生的大量硫酸根基团。

微纤丝纤维素或纳米纤丝纤维素(NFC)具有微米级长度和纳米级直径,是构成绿色植物的原代细胞壁的重要结构增强组分,可以通过纸浆纤维的机械分解获得,其优异的力学性能使得 NFC 成为改善纳米复合材料性能的优良填料,然而其聚集倾向给这类应用构成了重要的障碍。J. M. Malho 等^[33]首先通过将石墨直接剥落和分散在 NFC 水凝胶中来制备多层石墨烯薄片的水性分散液,然后通过过滤除水来制备纳米复合材料,过程中没有发生 NFC 的聚集,所得纳米复合材料呈现出石墨烯和 NFC 的线性共组装的形态,并在刚度、韧性和强度等方面表现出优异的综合性能。石墨烯表面与纤维素吡喃糖环的疏水性和芳香环极化相互作用被认为是石墨烯和 NFC 之间的发生共组装的驱动力以及复合材料的机械性能增强的原因。先前已经报道了此类相互作用会在蛋白质和纤维素的芳族残基^[34]之间发生,从而也支持了在石墨烯-纤维素中存在类似的相互作用机制的观点。此外, NFC 也是其他 2D 材料(如 h-BN, MoS₂)的有效分散助剂, Li Yuanyuan 等^[35]基于 NFC 辅助剥离/分散的 MoS₂ 水分散液制备得到了高强度、高柔韧性的膜材料,并测试了将该膜材料用作 Na 离子电池阳极的性能,结果显示其作为柔性电池电极阳极材料的适用性。

2.4 胆汁盐

胆汁酸是两亲性、存在于许多脊椎动物中、主要由肝脏从胆固醇合成的类固醇酸,其主要生物学功能是作为脂质乳化的天然表面活性剂促进脂质的消化^[36],具有易获取、易加工、易表征和无毒害等特点,并在可见光、近紫外光和中紫外光有很高的透过性。分子动力学模拟表明^[37-38],胆汁酸的两亲结构有利于吸附到石墨烯、CNT 以及其它疏水性纳米结构上, W. Wenseleers 等^[39]阐述了将胆汁盐作为分散助剂用于碳纳米结构的胶体稳定化的潜力,并证实了其在 CNT 束剥离和分散的效果。A. A. Green^[40]和 S. De 等^[41-42]的研究

表明,在胆酸钠-水溶液中进行长时间超声处理可制备得到较高浓度(0.5 mg/mL)石墨烯分散液和 TMD 分散液^[42-43],而较高的产物浓度会提升其实用价值。近期,胆酸钠的水溶液又被引入剪切法制备石墨烯等层片材料工艺中^[15],与超声处理相比,剪切法在生产速率和产率方便都体现出较大的优势。

3 结语

近期在生物分子辅助剥离和分散 2D 材料领域的研究进展,拓宽了直接液相剥离 2D 材料的适用性。在多种生物分子中,蛋白质、肽、核苷酸、核酸、多糖和胆汁盐等表现出具有较好的剥离和分散能力。目前,要实现生物分子辅助剥离和分散 2D 材料的实际应用,还需要在以下几个方面重点开展:①发现更多可以用作剥离和分散助剂的生物分子;②验证在石墨烯以外类型的 2D 材料中的效果;③研究多种分散助剂共存情况下的剥离和分散稳定性;④评估长时段的生物相容性和对机体的影响。

参考文献

- [1] Kannan P K, et al. *Nanoscale*, 2015, 7(32):13 293-13 312.
- [2] Liu Yuxin, et al. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(6):2 283-2 307.
- [3] Yu Youyi, et al. *Science of Advanced Materials*, 2016, 8(7):1 321-1 330.
- [4] Ronan J S, et al. *New Journal of Physics*, 2010, 12(12):125 008.
- [5] Guardia L, et al. *Carbon*, 2011, 49(5):1 653-1 662.
- [6] Seo J W T, et al. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, 2(9):1 004-1 008.
- [7] Guardia L, et al. *Rsc Advances*, 2014, 4(27):14 115-14 127.
- [8] Mansukhani N D, et al. *Small*, 2016, 12(3):294-300.
- [9] Guan Guijian, et al. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(19):6 152-6 155.
- [10] Zhang Yi, et al. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(10):2 329-2 339.
- [11] Shi Yumeng, et al. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(9):2 744-2 756.
- [12] Nicolosi V, et al. *Science*, 2013, 340(6 139):1 226-1 230.
- [13] Niu Liyong, et al. *Small*, 2016, 12(3):272-293.
- [14] Ciesielski A, et al. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(1):381-398.
- [15] Paton K R, et al. *Nature Materials*, 2014, 13(6):624-630.
- [16] Ciesielski A, et al. *Advanced Materials*, 2016, 28(29):6 030-6 051.
- [17] Zorbas V, et al. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(23):7 222-7 227.
- [18] Karajanagi S S, et al. *Langmuir*, 2006, 22(4):1 392-1 395.
- [19] Nepal D, et al. *Small*, 2007, 3(7):1 259-1 265.
- [20] Bourlino A B, et al. *Solid State Communications*, 2009, 149(47-48):2 172-2 176.
- [21] Laaksonen P, et al. *Angewandte Chemie International Edition*,

- 2010,49(29):4 946–4 949.
- [22] Ju S Y, et al. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(6):356–362.
- [23] Lin C S, et al. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(11):4 069–4 073.
- [24] Ayán-Varela M, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(19):10 293–10 307.
- [25] Yoon W, et al. *Carbon*, 2015, 81:629–638.
- [26] Munuera J M, et al. *Carbon*, 2015, 94:729–739.
- [27] Fernández-Merino M J, et al. *Carbon*, 2013, 63:30–44.
- [28] Notley S M. *Langmuir*, 2012, 28(40):14 110–14 113.
- [29] Parviz D, et al. *ACS Nano*, 2012, 6(10):8 857–8 867.
- [30] Zhang Lu, et al. *ACS Nano*, 2014, 8(7):6 663–6 670.
- [31] Johansson L S, et al. *Soft Matter*, 2011, 7(22):10 917–10 924.
- [32] Carrasco P M, et al. *Carbon*, 2014, 70:157–163.
- [33] Malho J M, et al. *Biomacromolecules*, 2012, 13(4):1 093–1 099.
- [34] Lehtiö J, et al. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2003, 100(2):484–489.
- [35] Li Yuanyuan, et al. *Nano Energy*, 2015, 13:346–354.
- [36] Holm R, et al. *International Journal of Pharmaceutics*, 2013, 453(1):44–55.
- [37] Lin Shangchao, et al. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(32):12 810–12 823.
- [38] Shih C J, et al. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(2):1 047–1 060.
- [39] Wenseleers W, et al. *Advanced Functional Materials*, 2004, 14(11):1 105–1 112.
- [40] Green A A, et al. *Nano Letters*, 2009, 9(12):4 031–4 036.
- [41] De S, et al. *Small*, 2010, 6(3):458–464.
- [42] Smith R J, et al. *Advanced Materials*, 2011, 23(24):3 944–3 948.
- [43] Lotya M, et al. *ACS Nano*, 2010, 4(6):3 155–3 162.

(上接第 119 页)

- [7] Yang Hongyu, Wang Xin, Yuan Haixia, et al. Fire performance and mechanical properties of phenolic foams modified by phosphorus-containing polyethers[J]. *Journal of Polymer Research*, 2012, 19(9 831):1–10.
- [8] Bourbigot S, Duquesne S. Fire retardant polymers: recent developments and opportunities[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2007(17):2 283–2 300.
- [9] 李柏巍. 浅谈建筑外墙聚氨酯泡沫塑料保温材料的火灾危险性及其解决方案[J]. *吉林勘察设计*, 2009(2~4):66–68.
- Li Bowei. Fire risk and solution of polyurethane foam insulation material for building exterior wall[J]. *Jilin Survey and Design*, 2009(2~4):66–68.
- [10] 杨丽,周逸潇,韩新宇,等. 阻燃剂阻燃机理的探讨[J]. *天津化工*, 2010, 24(1):1–4.
- Yang Li, Zhou Yixiao, Han Xinyu, et al. Discussion on the mechanism of flame retardants[J]. *Tianjin Chemical Industry*, 2010, 24(1):1–4.
- [11] 张晓光,王列平,宁斌科等. 聚氨酯泡沫塑料无卤阻燃技术的研究进展[J]. *化工进展*, 2012, 31(7):1 521–1 527.
- Zhang Xiaoguang, Wang Lieping, Ning Binke, et al. Research progress of halogen-free fire-retardant polyurethane foams[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2012, 31(7):1 521–1 527.
- [12] 关瑞芳,李宇. 无机阻燃剂的应用现状及其发展前景[J]. *合成材料老化与应用*, 2013, 42(4):55–57.
- Guan Ruifang, Li Ning. The application status and development prospect of inorganic flame retardant[J]. *Aging and Application of Synthetic Materials*, 2013, 42(4):55–57.
- [13] 宁磊,郭来,王栋. 一种含磷反应型阻燃剂的合成及对聚氨酯的阻燃性研究[J]. *化工新型材料*, 2015, 43(1):159–162.
- Ning Lei, Guo Lai, Wang Dong. Synthesis and research on flame retardant property of the reactive flame retardant with phosphorus content[J]. *New Chemical Materials*, 2015, 43(1):159–162.
- [14] 代培刚,关键玲,张阳,等. 环保型阻燃剂的现状及发展趋势[J]. *广东化工*, 2011, 38(6):291–294.
- Dai Peigang, Guan Jianling, Zhang Yang, et al. Current situation and development of environmental flame retardants[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2011, 38(6):291–294.
- [15] Zhang Xiaoguang, Ge Lanlan, Zhang Weiqin, et al. Expandable graphite-nethyl methacrylate-acrylic acid copolymer composite particles as a flame retardant of rigid polyurethane foam[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011(122):932–941.
- [16] Salmeia K A, Fage J. An overview of mode of action and analytical methods for evaluation of gas phase activities of flame retardants[J]. *Polymers*, 2015(7):504–526.

二氧化碳基生物降解塑料项目落户吉林

不久前,吉林博大东方新材料有限公司与吉林市化学工业循环经济示范园区举行《30万吨/年二氧化碳基生物降解塑料》和《30万吨/年高科技纳米材料》项目落地入园签约仪式。吉林市长张焕秋等领导,中国科学院长春应用化学研究所(以下简称“长春应化所”)相关领导出席并见证了本次项目落地。在该仪式上,香港博大集团董事局主席王金狮说到:“这个项目将于2017年5月正式开工建设,项

目总投资30亿元,占地面积18万平方米。项目建成后可实现100亿元销售额,利税21亿元。”

吉林市长张焕秋表示,吉林市政府将在政策、金融方面给予大力支持。据介绍,二氧化碳基生物降解塑料是利用二氧化碳与环氧丙烷反应,生成聚碳酸烯丙酯(PPC)生物降解塑料,该项目的产业化不仅为二氧化碳的有效利用找到了切实可行的途径和方法,同时,也为解决世界难题“白色污染”找到了最佳的解决方案。(工程塑料网)