

石墨烯表面接枝聚(3-己基噻吩)分子刷的制备与表征*

桑泳方 明 卢红斌**

(聚合物分子工程国家重点实验室 复旦大学高分子科学系 上海 200433)

摘要 结合高效率重氮盐加成和 Kumada 催化-转移缩聚反应(KCTP),聚3-己基噻吩(P3HT)被共价接枝在石墨烯(GN)表面,形成聚合物分子刷(P3HT-GN).通过重氮盐偶合反应,溴苯分子首先被共价连接在氧化还原方法制备的GN表面,由此锚固的 $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ 随后引发3-己基噻吩的催化-转移聚合.原子力显微和热失重分析结果表明,接枝在GN表面的P3HT分子刷厚度约为5 nm,重量分数为20.1%.当假设P3HT以伸直链构象接枝在GN表面时,估计的接枝密度为每 6.53 nm^2 含有1个P3HT链,链间平均距离为2.556 nm. P3HT-GNs的X射线衍射在扫描范围内没有GN层间衍射峰出现,表明接枝后的GN是很好剥离的. P3HT-GN的紫外-可见光谱在300~500 nm范围内显示有比纯P3HT更弱的吸收峰,表明P3HT与GN之间存在显著的相互作用,与X-射线光电子能谱中增大的氧化噻吩含量的结果是一致的. P3HT与GN的强相互作用使得光诱导产生的荧光几乎完全被淬灭,量子产率仅为0.042%,相当于纯P3HT的1/80,显示了突出的电荷转移效率.

关键词 石墨烯,聚噻吩,重氮盐加成, Kumada 催化-转移缩聚反应(KCTP),电荷转移

石墨烯(GN)是二维碳原子晶体,其独特的热学、力学和电学性能使它迅速成为当前材料科学和凝聚态物理研究中的一个热点^[1,2],对于改善聚合物材料的性能具有重要意义^[3~8].然而,GN也是芳香性大分子(对于尺寸为 $1 \mu\text{m}^2$ 的GN,其摩尔质量约为 $4.7 \times 10^5 \text{ kg/mol}$),片层间强的 π - π 相互作用使其在有机基体中的分散十分困难,这为优化材料性能提出了挑战.在早期的工作中,通过重氮盐加成和原子转移自由基聚合反应的结合,我们已经实现了对GN表面进行非共轭聚合物(聚苯乙烯等)的共价修饰,由此制备的GN-聚合物复合材料表现出显著的性能改进^[9~11],但对其用共轭聚合物进行界面修饰和调控的方法还没有很好建立起来.这里,我们提出一种制备GN-聚噻吩分子刷的新方法,并演示其高效率的电荷转移.

共轭聚合物在太阳能电池、发光二极管和传感器等方面有广泛应用前景^[12~15].它们与富勒烯(C_{60})之间产生的光诱导电荷转移为制备聚合物柔性光伏电池提供了可能,其最终性能在很大程度上取决于界面激子的分离和载流子的迁移效

率^[16].与 C_{60} 相比,GN有更大的比表面积,载流子在其中的迁移速率甚至可能高达 $250000 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ^[17],这启发人们将GN与共轭聚合物相结合来探索各种高性能功能材料的可能性.在这方面,聚烷基噻吩因其良好的成型加工性能和方便的制备程序成为人们最为关注的共轭聚合物之一.例如,Chen等利用异氰酸酯基苯修饰氧化石墨烯(GO)改进了其在聚烷基噻吩中的分散^[18].由于GN显著的比表面积,材料在600~800 nm波长范围内的荧光发射强度明显降低,表现出一定的荧光淬灭效应.Tang等将其归结于光激发后聚合物主链上的电子在界面上发生的电荷转移^[19].最近,Yang等也报道了类似的研究^[20].然而,这种电荷转移主要是由物理相互作用而非基态电子相互作用所致,当界面缺乏有效连接,转移效率将受到一定限制^[21].为了进一步改善界面上的电荷转移,Dai等利用GO表面残留羧基,通过酰氯与官能化聚烷基噻吩的端羟基反应实现了聚烷基噻吩与GO的共价连接,为GN-聚烷基噻吩界面上光诱导产生的激子提供了一个新的非辐射衰减途径,因此进一步了改进界面的电荷转移效率^[22].

* 2011-05-16 收稿,2011-06-24 修稿;国家自然科学基金(基金号 50573014,50573012)、国家高技术研究发展计划(863 项目,项目号 2008AA032102)和上海市科学技术委员会纳米技术发展计划(项目号 1052nm00400)资助; ** 通讯联系人, E-mail: hongbinlu@fudan.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11152

然而,这种基于 GO 改善界面电荷转移效率的方式是受残留羧基数目控制的,在一定程度上可能会限制界面电荷转移效率的进一步提高.

共价键合通常会对 GN 面内的电荷运动起到限制作用,例如在 GO 中,这种定域化效应已经被用来发展各种功能性应用^[23]. 然而,界面的电荷转移又需要建立这样一种共价连接,因此,如何实现高效率界面电荷转移、同时又能控制共价键合产生的定域化效应需要发展一种新的界面修饰方法. 考虑到重氮盐加成反应的灵活性和共价键合密度的可控性^[10,24],我们这里提出一种不依赖于 GO 表面残留羧基数目、制备 GN-聚烷基噻吩分子刷的新方法. 通过将重氮盐加成与 Kumada 催化-转移缩聚反应(KCTP)相结合,演示改进后的 GN-聚(3-己基噻吩)(P3HT-GN)分子刷具有高效率的界面电荷转移,表现出显著的荧光淬灭效应,P3HT-GN 分子刷的量子产率仅有 0.042%,可望为发展高效率功能材料开辟新的途径.

1 实验部分

1.1 试剂

原料石墨 8099200(直径约 120 μm)购于青岛百川石墨有限公司;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),四氢呋喃(THF),浓硫酸,双氧水(30%),水合肼,甲苯,硝酸钠和高锰酸钾均购于上海振兴化工有限公司. 其它试剂购于 Alfa Aesar,其中异丙基氯化镁浓度为 2.0 mol/L.

1.2 仪器与设备

1.2.1 原子力显微镜(AFM)

测试在 Nanoscope IV system (Digital Instruments, Santa Barbara, CA)上进行,在室温空气中采用 Tapping Mode 进行观察. 样品超声分散在 THF 中,形成 0.1 mg/mL 的稀溶液,然后均匀旋涂在云母片上(速度 1000 r/min).

1.2.2 X-射线晶体衍射(XRD)

利用 Rigaku D/max-B 型 X 射线衍射仪测量,其中 CuK 靶($\alpha = 0.154178 \text{ nm}$),测试电压和电流分别是 40 kV 和 40 mA. 测试时,扫描速率为 0.02 ($^{\circ}$)/s 扫描的衍射角范围从到 $5^{\circ} \sim 60^{\circ}$.

1.2.3 热失重分析(TGA)

接枝 P3HT 的含量通过 Netzsch TG209 热失重分析仪确定. 扫描范围为室温至 800 $^{\circ}\text{C}$,升温速率为 20 K/min,气氛为氮气,氮气流速为 40 mL/min. 测试前,样品需研磨确保传热均匀,样品量为

6 ~ 10 mg.

1.2.4 紫外/可见光谱(UV-Vis)

UV-Vis 谱在 NEXUS 670 光谱仪上进行. 将一定量的样品溶于氯仿溶液中,配成稀溶液,记录波长范围 200 ~ 800 nm,纯溶剂的吸收光谱作为基线,记录速度为 750 nm/min,扫描波长间隔为 0.02 nm.

1.2.5 X 射线光电子能谱(XPS)

测试在 PHI-5000C ESCA 系统(Perkin Elmer)上进行,采用条件为铝/镁靶,高压 14.0 kV,功率为 300 W. 分别采集样品在 0 ~ 1200 eV 的全扫描谱,而后采集各元素相关轨道的窄扫描谱,并用 PHI-MATLAV 软件进行数据分析. 以 C1s = 284.6 eV 为基准进行结合能校正. 采用 XPSPeak4.1 软件进行分峰拟合.

1.2.6 荧光量子产率(Y_u)

在 FLS 920P 光谱仪上进行. 相对荧光量子效率测量以罗丹明为标准物,根据下面的公式计算:

$$Y_u = Y_s \times \frac{F_u}{F_s} \times \frac{A_s}{A_u}$$

其中, Y_u 和 Y_s 分别为被测样品和标准参考样品的量子产率; F_u 和 F_s 分别为未知样和标准样的荧光峰高; A_u 和 A_s 分别为被测样品和标准参考样品在激发波长的吸光度.

1.3 溴苯接枝石墨烯(Br-GN)的制备

1.3.1 GO 的制备

根据文献[25]方法制备 GO. 将 5 g 石墨原料和 5 g 硝酸钠加入到 230 mL 硫酸中,然后 15 g 的高锰酸钾在搅拌的情况下缓慢加入,防止温度过高. 然后水浴升温至 35 $^{\circ}\text{C}$,搅拌 0.5 h,直至形成黏稠的混合物. 230 mL 去离子水缓慢加入,此时体系的温度会急剧上升至 98 $^{\circ}\text{C}$,搅拌 15 min 后,再加入 700 mL 去离子水和 50 mL 30% 双氧水. 最后过滤,用去离子水洗至中性,并在 65 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥.

1.3.2 Br-GN 的制备

采用文献[9 ~ 11]提出的方法,我们将含 Br 官能团共价接枝到 GN 表面. 分别将 100 mg 干燥的 GO、200 mL 去离子水和 2.0 g 表面活性剂(十二烷基苯磺酸钠,SDBS)加入到 500 mL 的圆底烧瓶中,超声分散,然后逐滴加入 0.3 mL 水合肼,100 $^{\circ}\text{C}$ 回流 14 h. 最后将 1-氨基-4-溴苯和异戊基亚硝酸酯加入到上述溶液中,80 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌过夜. 冷却至室温后过滤,滤饼分别用去离子水和 DMF 洗

涤,真空干燥.

1.4 P3HT-GN 的制备

分别将 65 mg Br-GNs、3 mg $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ 和 7 mL 干燥甲苯加入到圆底烧瓶 A 中,室温搅拌 2 h,然后静置过夜.随后将上层清液通过橡胶管转移到圆底烧瓶 B 中,下层沉淀物用干燥的 THF 洗涤两次以除去没有反应的催化剂,洗涤液通过橡胶管转移到圆底烧瓶 B 中.

将 2-溴-3-己基-5-碘噻吩(1.0 mmol)和 5 mL THF 通过注射器加入圆底烧瓶 C 中,0℃ 搅拌 4 h.然后将异丙基氯化镁(0.5 mL)通过注射器加入,0℃ 搅拌 0.5 h.

最后,将圆底烧瓶 C 中的混合物通过橡胶管转移至圆底烧瓶 A 中,室温搅拌 6 h,待反应完毕,用 5 mol/L HCl 终止反应,然后分别用水、甲醇和 THF 洗涤,真空干燥.

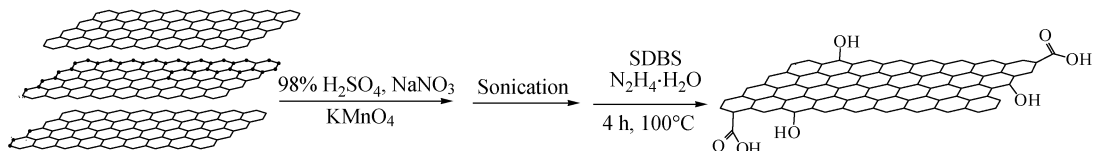
纯 P3HT ($M_n = 18000$) 根据参考文献[26]制备.

2 结果与讨论

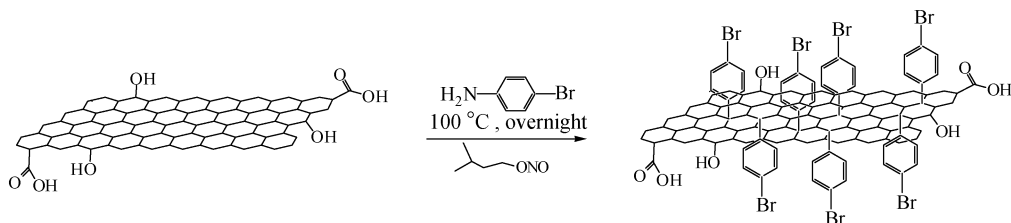
P3HT-GN 分子刷的制备过程可分为 3 个主要环节,如图 1 所示.(1)将氧化后的单片 GO 在表面活性剂存在下用水合肼还原成很好剥离的 $\text{GN}^{[25]}$; (2) 将溴苯官能团通过重氮盐的方法共价接枝到 GN 表面;(3)将催化剂 $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ 锚固在 GN 表面上,通过 KCTP 反应制备 P3HT 分子刷.

AFM 可以为这些共价连接在 GN 表面上的 P3HT 提供直观的证据.分别将 Br-GN 和 P3HT-GN 超声分散在 THF 中,形成 0.1 mg/mL 的稀溶液,然后旋涂在云母片上用 AFM 进行观察.图 2(a)是 Br-GN 的 AFM 图片,从中可以看到其片层厚度约为 3.1 nm.考虑到接枝在 GN 表面的溴苯基团的厚度为 1.1 nm,我们得出 GN 片层的厚度大约为 0.9 nm,这与图 2(b)中得到的 GO 片层的厚度相当,也与文献中单层 GN 的厚度一致^[26~28],表明通过重氮盐反应已将溴苯基团接枝到了完全剥离的单层 GN 表面,这是将 P3HT 分

(1) Preparation of graphene via the oxidation-reduction method



(2) Grafting bromobenzene on graphene via the diazonium addition



(3) Growth of P3HT on graphene via KCTP

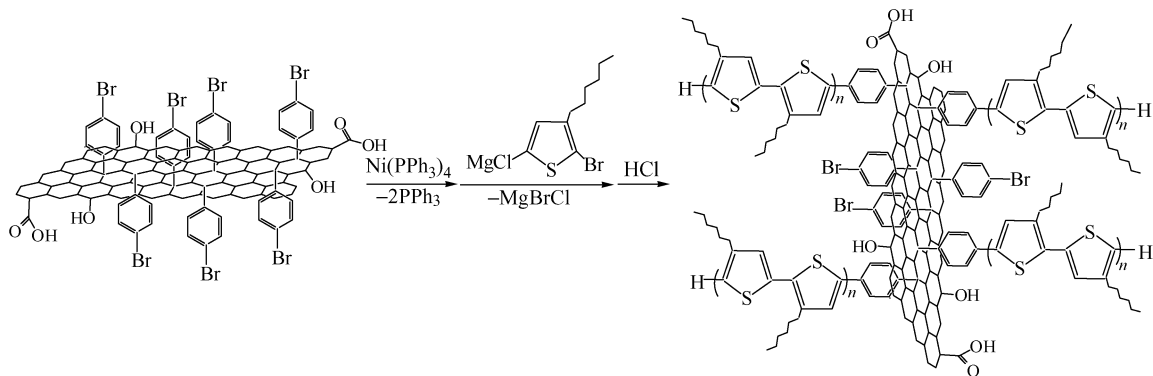


Fig. 1 The schematic route for preparing P3HT-GN

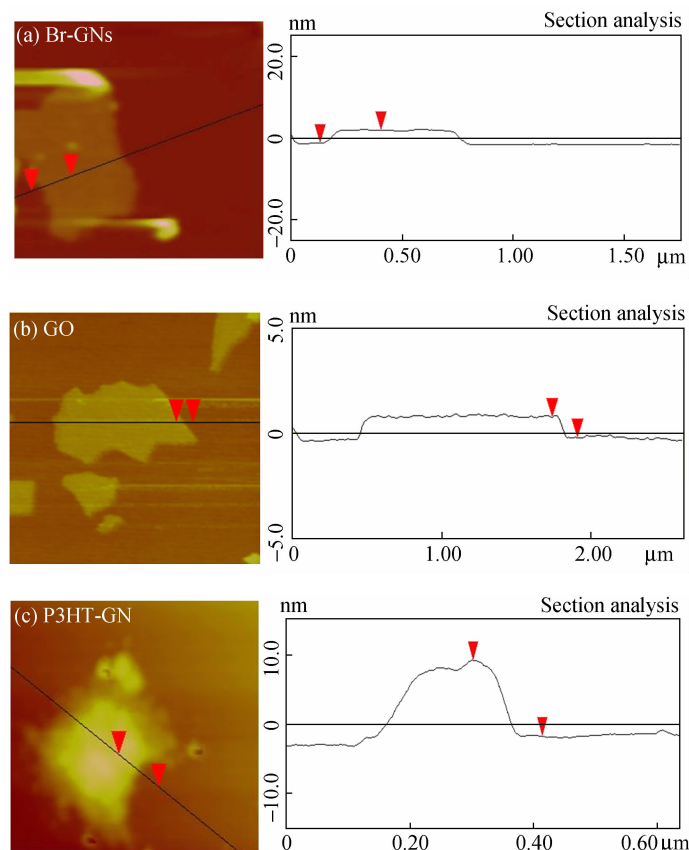


Fig. 2 Tapping mode AFM images of Br-GN (a), GO (b) and P3HT-GN (c)

子链共价接枝在单层 GN 表面的前提. 图 2(c) 是 P3HT-GN 的 AFM 图, 其中的片层厚度增加到 11.1 nm. 扣除单层 GN 的厚度 0.9 nm, 我们得出接枝在 GN 表面的 P3HT 分子刷的厚度约为 5 nm^[29].

图 3 是原料石墨、GO、Br-GN 和 P3HT-GN 的 XRD 谱图. 可以看到, 原料石墨的层间距约为 0.34 nm. 然而, 在 GO 的 XRD 谱中, 对应于这个层间距的衍射峰完全消失, 取而代之的是 10.19° ($d = 0.87$ nm) 处的一个较宽的衍射峰. 层间距的

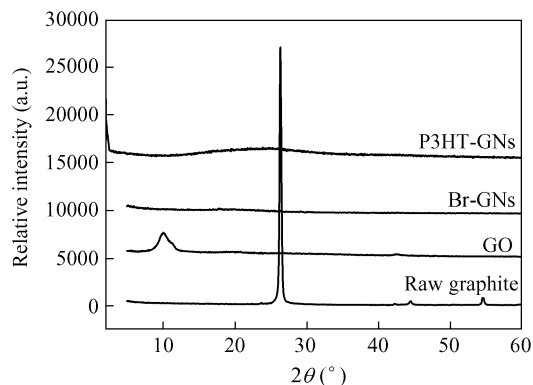


Fig. 3 XRD curves of the raw graphite, GO, Br-GN and P3HT-GN

增加主要是因为氧化过程中产生的含氧官能团, 如羟基、环氧和羧基基团. 在 Br-GN 的 XRD 谱中, 没有任何衍射峰出现, 表明 GN 片层已经完全剥离了. 当 P3HT 分子刷共价接枝到 GN 表面后, 在 23°附近出现的一个强度较弱的衍射峰, 主要是由于 GN 诱导 P3HT 链间形成规则堆砌、存在一定程度的结晶所致^[30-32].

在纯 P3HT、Br-GN 和 P3HT-GN 的 TGA 曲线图中(图 4)可以看到, Br-GN 在 700℃ 处的失重率大约为 41.8 wt%. 如果我们把 700℃ 处的质量损失完全归结于 GN 表面接枝的溴苯基团的损失, 那么根据剩余质量百分数(58.2 wt%), 我们可以得出接枝在 GN 表面溴苯的接枝密度约为每 18 个碳原子中含有一个共价连接的溴苯分子^[33]. Dyke 等在利用重氮偶合官能化单壁碳纳米管时也得到类似结果, 即每 16 个碳原子中含有 1 个溴苯分子^[34]. 纯 P3HT 的 TGA 曲线显示其热分解主要分为 2 个阶段. 第一阶段的分解开始于 400℃ 附近, 主要源于烷基侧链的分解; 第二阶段从 600℃ 左右开始, 主要是由于主链共轭结构被分解破坏造成的. 然而, P3HT-GN 的起始分解温度

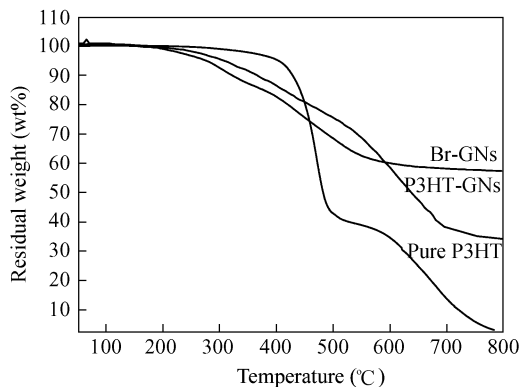


Fig. 4 TGA curves of Br-GN, P3HT-GN and the pure P3HT

似乎比纯 P3HT 更低一些(200℃左右开始),并且与 Br-GN 在分解早期具有某种相似性. 我们推测这可能与无法彻底除去的表面活性剂有关. 注意,即使扣除吸附的表面活性剂可能导致的重量损失(7.4 wt%)^[29],计算的 Br-GN 接枝密度仍然是每 18 个碳原子含有 1 个溴苯分子. 基于 P3HT-GN 于 700℃ 时 38.3 wt% 的失重,我们得出 20.1 wt% 的 P3HT 接枝在 GN 表面,这相当于原料中有约 10 wt% 的 2-溴-3-己基-5-碘噻吩被接枝在 GN 表面. 因为无法将这些接枝 P3HT 从 GN 表面解离下来,采用常规方法来测量接枝 P3HT 的分子尺寸是十分困难的. 即便如此,我们可以通过接枝薄膜的厚度变化对其分子尺寸进行初步估计. 因为接枝 P3HT 薄膜的厚度为 5 nm(图 2(c)),如果假设整个噻吩链垂直于 GN 表面,我们能够得出接枝 P3HT 的聚合度至少为 $5 \text{ nm} / 0.38 \text{ nm} = 13$ ^[35]. 而若以聚合度 13 来计算, P3HT-GN 的 20.1 wt% 失重意味着 GN 表面每 344 个碳原子含有 1 个 P3HT 分子链,相当于每 21 个溴苯分子接枝上了 1 个 P3HT 链. 考虑到 GN 中碳原子间距离为 0.142 nm,上述结果意味着 P3HT 在 GN 表面的接枝密度为 0.15/nm² 或者 1 个 P3HT 链/6.53 nm²,相邻两个 P3HT 链间平均距离约为 2.556 nm. 如果 P3HT 是倾斜或弯曲接枝于 GN 表面,则实际接枝的 P3HT 将有更大的聚合度,这也意味着降低的接枝密度或增大的链间距离. 换言之,这里基于 TGA 失重数据给出的估计应该反映的是 P3HT 聚合度的下限值或接枝密度的上限. 最近, Song 等利用氧化后多壁碳纳米管(MWNT)表面上共价连接的羧基官能团与 P3HT 端羟基反应,实现了 P3HT 对 MWNTs 的共价接枝修饰,他们观察到 7 wt% P3HT 被接枝到 MWNT 表面,得出每

80 个羧基官能团产生 1 个共价连接的 P3HT 分子链^[36]. 相比之下,通过 KCTP 方法进行共价接枝比端羟基 P3HT 通过 grafting-to 方式接枝似乎更为有效. 此外,因为 P3HT 与 GN 之间相连的是芳香性苯环,这一结构对于增强 P3HT 和 GN 之间的电荷转移应该是有益的.

图 5 显示的是纯 P3HT 和 P3HT-GN 样品的 UV-Vis 谱. 可以看到, P3HT-GN 在 300 ~ 500 nm 波长范围有较宽的吸收带,而纯 P3HT 在此区域内则呈现 1 个尖锐的强峰. 这是 P3HT 链与 GN 表面的相互作用的反映(因为 GN 在此范围内不会产生吸收). X-射线光电子能谱(XPS)可以进一步证实这种 P3HT 与 GN 表面间的相互作用. 图 6 是 P3HT-GN 样品的 XPS 谱及其高分辨 S2p 谱. 图 6(a)说明在 P3HT-GN 样品中存在来自于共价接枝 P3HT 分子刷的 S2p 和 S1s 峰. 由于自旋耦合作用,在样品的高分辨 S2p 谱上有两个峰. 其中,结合能位于 164.4 eV 处的峰与未氧化噻吩环相关;而结合能位于 165.7 eV 处的峰可以归属于氧化态的噻吩环. 基于上述结果我们得出,在 P3HT-GN 样品中,被氧化的噻吩环(165.7 eV)占了 39%;而在纯 P3HT 中,被氧化的部分只占了 34%. 因此,额外 5% 的被氧化噻吩环只能来自 P3HT 分子刷与 GN 之间强的相互作用^[37],而这种相互作用对于改进 P3HT-GN 界面上的电荷转移是需要的.

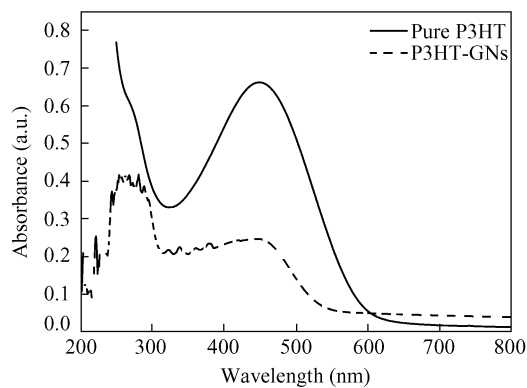


Fig. 5 UV-Vis spectra of the pure P3HT and P3HT-GN in CHCl₃

为了反映这种分子刷界面的电荷转移效率,我们使用罗丹明 6G 作为标准物来测量 P3HT-GN 样品的量子产率(Y_u),前者在乙醇溶液中的量子产率为 95%. 如图 7 所示,与罗丹明 6G 的荧光强度相比, P3HT-GN 样品的荧光强度是极弱的,甚

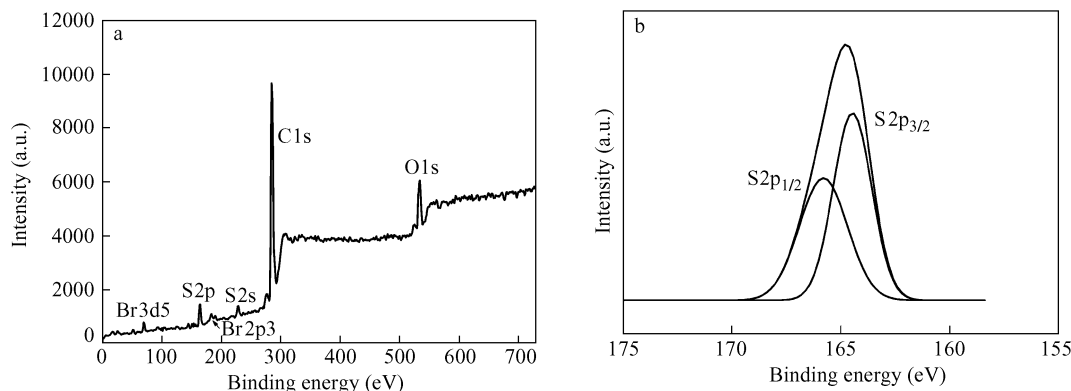


Fig. 6 The survey curves of P3HT-GN (a) and the higher resolution curves of S2p area of P3HT-GN (b)

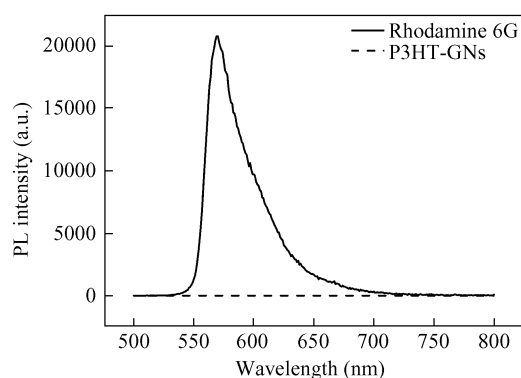


Fig. 7 Photoluminescence spectra of Rhodamine 6G in ethanol and P3HT-GN in CHCl_3

至可以忽略. 计算得到的 Y_u 仅为 0.042%, 比纯 P3HT 的量子产率小约 80 倍^[38,39], 这一结果与利用 GO 表面残留羧基所提供的电荷转移效率显著不同, 光激发 P3HT 所产生的荧光在整个测量波长范围内几乎完全被淬灭了. 这种高效率电荷转移对于许多光电应用都是需要的^[20,21].

3 结论

报道一种将 P3HT 共价接枝到 GN 表面形成 P3HT 分子刷的新方法, 制备的分子刷具有显著的电荷转移效率. 制备过程包括 3 个主要环节: (1) 用氧化-还原方法在表面活性剂存在下制备 GN; (2) 通过重氮盐加成反应在 GN 表面引入溴苯官能团; (3) 溴苯官能团锚固催化剂 $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ 在 GN 表面, 并通过 KCTP 在 GN 表面生长 P3HT 分子刷. 利用显微、波谱及热分析技术, 我们对制备的 P3HT 分子刷进行了表征. 结果表明, P3HT 分子刷层的厚度在 5 nm 左右, 占 P3HT-GN 分子刷总重量的 20.1%; 假设接枝 P3HT 采取完全伸展构象, 则估计的接枝密度为每 6.53 nm^2 含有 1 个 P3HT 分子链, 接枝 P3HT 链间距离为 2.556 nm; 制备的分子刷使光激发 P3HT 产生的荧光几乎被全部淬灭, 量子效率仅为 0.042%, 显示了突出的电荷转移效率, 可望在光子收集、传感器等许多功能性材料领域获得应用.

REFERENCES

- 1 Fukushima H, Drzal L T. *Annu Tech Con Soc Plast Eng*, 2003, 61: 2230 ~ 2234
- 2 Singh V, Joung D, Zhai L, Das S, Khondaker S I, Seal S. *Prog Mater Sci*, 2011, 56: 1178 ~ 1271
- 3 Zhu J, Kim J D, Peng H Q, Margrave J L, Khabashesku V N, Barrera E V. *Nano Lett*, 2003, 3: 1107 ~ 1113
- 4 Velasco-Santos C, Martinez-Hernandez A L, Fisher F T, Ruoffand R, Castano V M. *Chem Mater*, 2003, 15: 4470 ~ 4475
- 5 Bryning M B, Islam M F, Kikkawa J M, Yodh A G. *Adv Mater*, 2005, 17: 1186 ~ 1191
- 6 Zhu J, Peng H Q, Rodriguez-Macias F, Margrave J L, Khabashesku V N, Imam A M, Lozano K, Barrera E V. *Adv Funct Mater*, 2004, 14: 643 ~ 648
- 7 Coleman J N, Cadek M, Blake R, Nicolosi V, Ryan K P, Belton C, Fonseca A, Nagy J B, Gun'ko Y K, Blau W J. *Adv Funct Mater*, 2004, 14: 791 ~ 798
- 8 Song Y S, Youn J R. *Carbon*, 2005, 43: 1378 ~ 1385
- 9 Fang M, Wang K G, Lu H B, Yang Y L, Nutt S J. *Mater Chem*, 2009, 19: 7098 ~ 7105
- 10 Fang M, Wang K G, Lu H B, Yang Y L, Nutt S J. *Mater Chem*, 2010, 20: 1982 ~ 1992

- 11 Fang M, Zhang Z, Li J F, Zhang H D, Lu H B, Yang Y L. *J Mater Chem*, 2010, 20: 9635 ~ 9643
- 12 Zaumseil J, Sirringhaus H. *Chem Rev*, 2007, 107: 1296 ~ 1323
- 13 Gunes S, Neugebauer H, Sariciftci N S. *Chem Rev*, 2007, 107: 1324 ~ 1338
- 14 Yang X, Loos J. *Macromolecules*, 2007, 40: 1353 ~ 1362
- 15 van Bavel S S, Sourty E, de With G, Loos J. *Chinese J Polym Sci*, 2009, 27(1): 85 ~ 92
- 16 Sariciftci N S, Smilowitz L, Heeger A J, Wudl F. *Science*, 1992, 258: 1474 ~ 1476
- 17 Geim A K. *Science*, 2009, 324: 1530 ~ 1534
- 18 Liu Z F, Liu Q, Huang Y, Ma Y F, Yin S G, Zhang X Y, Sun W, Chen Y S. *Adv Mater*, 2008, 20: 3924 ~ 3930
- 19 Tang B Z, Xu H Y. *Macromolecules*, 1999, 32: 2569 ~ 2576
- 20 Yang Z L, Shi X J, Yuan J J, Pu H T, Liu Y S. *Appl Surf Sci*, 2010, 257: 138 ~ 142
- 21 Kuila B K, Park K S, Dai L M. *Macromolecules*, 2010, 43: 6699 ~ 6705
- 22 Yu D S, Yang Y, Durstock M, Baek J B, Dai L M. *ACS Nano*, 2010, 4: 5633 ~ 5640
- 23 Loh K P, Bao Q L, Eda G K, Chhowalla M. *Nature Chem*, 2010, 2: 1015 ~ 1024
- 24 Englert J M, Dotzer C, Yang G, Schmid M, Papp C, Gottfried J M, Steinruck H P, Spiecker E, Hauke F, Hirsch A. *Nature Chem*, 2011, 3: 279 ~ 286
- 25 Hummers W S, Offeman R E. *J Am Chem Soc*, 1958, 80: 1339 ~ 1339
- 26 Akihiro Yokoyama, Ryo Miyakoshi. *Macromolecules*, 2004, 37: 1169 ~ 1171
- 27 Kovtyukhova N I, Ollivier P J, Martin B R, Mallouk T E, Chizhik S A, Buzaneva E V, Gorchinskiy A D. *Chem Mater*, 1999, 11: 771 ~ 778
- 28 Bekyarova E, Itkis M E, Ramesh P, Berger C, Sprinkle M, de Heer W A. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 1336 ~ 1337
- 29 Lomeda J R, Doyle C D, Kosynkin D V, Hwang W F, Tour J M. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 16201 ~ 16206
- 30 Senkovskyy V, Khanduyeva N, Komber H, Oertel U, Stamm M, Kuckling D, Kiriya A. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 6626 ~ 6632
- 31 Yang H. *Polym Prep*, 2003, 44: 333 ~ 334
- 32 Yang H. *Polym Prep*, 2004, 45: 212 ~ 213
- 33 Qin S H, Qin D Q, Ford W T, Resasco D E, Herrera J E. *Macromolecules*, 2004, 37: 752 ~ 757
- 34 Dyke C A, Tour J M. *Nano Lett*, 2003, 3: 1215 ~ 1218
- 35 Khanduyeva N, Senkovskyy V, Beryozkina T, Bocharova V, Simon F, Nitschke M, Stamm M, Grotzschel R, Kiriya A. *Macromolecules*, 2008, 41: 7383 ~ 7389
- 36 Song Y J, Lee J U, Jo W H. *Carbon*, 2010, 48: 389 ~ 395
- 37 Han Z Y, Zhang J C, Yang X Y, Zhu H, Cao W L. *Sol Energy Mater Sol Cell*, 2010, 94: 194 ~ 200
- 38 Sheng C X, Tong M, Singh S, Vardeny Z V. *Phys Rev B*, 2007, 75: 085206 ~ 085212
- 39 Greenham N C, Hayes G R. *Chem Phys Lett*, 1995, 241: 89 ~ 96

POLY(3-HEXYLTHIOPHENE) BRUSHES GROWN FROM GRAPHENE NANOSHEETS

SANG Yong, FANG Ming, LU Hongbin

(The Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers of Ministry of Education,
Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) was for covalently grafted on the graphene (GN) surface to form polymer brushes (P3HT-GN) *via* combining diazonium addition with Kumada catalysis-transfer polycondensation (KCTP). GNs was prepared according to the well-established oxidization-reduction method where the surfactant was used to prevent the reduced GNs from aggregation. The bromobenzene molecules were then grafted onto the GN surface through the diazonium addition at the presence of surfactant, which allowed immobilization of the initiator $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ on GNs and subsequent growth of P3HT following the KCTP mechanism. Atomic force microscopy and thermogravimetric analysis results indicate that the thickness and weight percentage of P3HT brushes grafted on GNs are 5 nm and 20.1 wt%, respectively. When assuming these P3HT chains were grafted on GNs in fully extended configurations, the grafting density was estimated to be one P3HT chain/ 6.53 nm^2 with an average inter-chain distance of 2.556 nm. There is no visible characteristic X-ray diffraction peak in the scanning range of $3^\circ \sim 60^\circ$, indicating that these P3HT-grafted GNs are well exfoliated. UV-Vis spectra revealed that P3HT-GN had a weaker absorption peak than the pristine P3HT in the wavelength range of 300 ~ 500 nm, suggesting a significant interaction between P3HT and GN. This is consistent with the increased content of oxidized thiophene units observed in the X-ray photoelectron spectroscopy of P3HT-GN relative to that of the pristine P3HT. The strong interaction between P3HT and GN made the photo-induced fluorescence nearly quenched completely. The obtained quantum yield for P3HT-GN is 0.042% (only an eightieth of the pristine P3HT quantum yield), exhibiting an extraordinary charge transfer efficiency between P3HT and GN. This opens up a new pathway for developing novel, high-efficient graphene-based functional materials.

Keywords Graphene, Polythiophene, Diazonium salt addition, Kumada catalyst-transfer polycondensation (KCTP), Charge transfer