

新型材料石墨烯组装研究进展

刘健¹ 焦体峰^{1,2*} 周靖欣¹

(1 燕山大学 环境与化学工程学院, 河北省应用化学重点实验室, 河北 秦皇岛 066004;

2 温州大学 化学与材料工程学院, 浙江 温州 325027)

摘要 石墨烯是近几年研究的一种具有二维平面结构的热门材料,它具有单电子结构,有很多特殊的物理和化学性质。关于石墨烯的制备,功能化及应用方面的研究已经成为当前的前沿和热点课题。关于石墨烯组装的研究目前还没有制备方面成熟。主要介绍了几种石墨烯组装的方法并对其进行展望,包括有机小分子组装,共聚组装,LB技术组装,非共价键组装。组装后的石墨烯有了一些新的性质和功能,溶解性得到了极大的改善。

关键词 石墨烯;有机小分子组装;共聚组装;LB膜组装;非共价键组装

中图分类号:O635.1 文献标识码:A 文章编号:2095-1035(2011)04-0009-06

Research Progress on Novel Graphene Assembly

LIU Jian, JIAO Tifeng, ZHOU Jingxin

(1. Hebei Key Laboratory of Applied Chemistry, College of Environmental and Chemical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao, Hebei 066004, China;

2. College of chemistry & Materials Engineering, Wenzhou University, Wenzhou, Zhejiang 325027, China)

Abstract Graphene, a two-dimensional planar material with a single-layer of carbon atoms, has been widely investigated in recent years. Graphene has single-electron structure and exhibits some special physical and chemical properties. The preparation, functionalization and application of graphene became a cutting-edge research topic. However, the study about graphene assembly is still far left behind the study of graphene preparation. In this article, we reviewed and described prospects for several methods for preparing graphene assembly, including organic small molecule assembly, polymerization assembly, LB assembly and noncovalent assembly. After assembly treatment, new properties and functions were added to graphene and solubilities was also improved.

Keywords graphene; organic small molecule assembly; polymerization assembly; LB assembly; noncovalent assembly

1 引言

石墨烯(graphene),作为由 sp^2 杂化的碳原子

紧密堆积成单层二维蜂窝状晶格结构的碳质材料,是构建其它维数碳质材料(如零维富勒烯、一维纳米碳管、三维石墨)的基本单元^[1-5]。作为目前最理想

收稿日期:2011-07-26 修回日期:2011-09-27

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20903078);河北省自然科学基金资助项目(B2009000347);河北省高校百名优秀创新人才支持计划资助项目(CPRC020);中国博士后科学基金资助项目(2011M500540);浙江省重中之重学科开放基金资助项目(100061200112)。

作者简介:刘健,女,硕士研究生,主要研究方向为纳米材料的制备与组装。

* 通讯作者:焦体峰,男,博士,副教授,主要研究方向为纳米材料的制备与组装。E-mail:tfjiao@ysu.edu.cn。

的二维纳米材料(如图 1 所示),石墨烯表现出许多奇特而优异的性能:如杨氏模量、热导率、载流子迁移率以及比表面积等均比较高,还具有分数量子霍尔效应、量子霍尔铁磁性和激子带隙等现象^[6-10]。这些优异的性能和独特的纳米结构,使石墨烯成为近年来广泛关注的焦点。基于石墨烯的纳米复合材料在能量储存、液晶器件、电子器件、生物材料、传感材料和催化剂载体等领域展现出许多优良性能,具有广阔的应用前景^[11-20]。

近年来,人们已经在石墨烯的制备方面取得了积极的进展,发展了机械剥离、晶体外延生长、化学氧化、化学气相沉积和有机合成等多种制备方法。石墨烯制备技术的不断完善,为基于石墨烯的基础研究和应用开发提供了原料保障。但是,在石墨烯通往应用的道路上,还面临着两个重要的问题,如何实现可控功能化和有序组装^[21]。通常组装所用的石墨烯氧化物是通过氧化石墨得到的层状材料,表征结果显示石墨烯氧化物含有大量的含氧官能团,包括羟基、环氧官能团、羰基、羧基等^[22-25],通过各种手段引入一些官能团和有机分子,对其表面进行修饰,使其具有一些新的功能,提升其分散和溶解性能。目前关于这方面的研究还不多,主要介绍近年来对石墨烯进行组装的几种基本方法和手段。

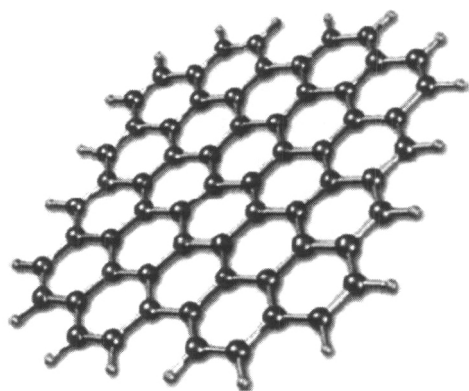


图 1 石墨烯的基本结构示意图

Figure 1. Schematic representation of the basic structure of a grapheme.

2 有机小分子组装

氧化石墨烯上含有羟基和羧基,根据这一点,通过一些化学反应可以将某些有机小分子组装到石墨烯上,经过组装后的氧化石墨烯能够具有一些特殊的性质,并且溶解性也可以得到提高,应用也更加广泛。Qian 等^[26-27]采用偶联反应,以四溴酞花亚胺

(tetrabromo-*peryene* bisimides)作为单体,在碘化亚铜和 L-脯氨酸的作用下,合成出二并酞花亚胺,如图 2 所示,并且得到了长度可控的石墨烯纳米带。这类被酞花亚胺基团修饰功能化的石墨烯纳米带具有不同于普通石墨烯纳米带的结构,具有特殊的光电性质和极大的潜在应用价值。不仅如此,他们还通过高效液相的方法分离出了两种三并酞花亚胺异构体,如图 3 所示。

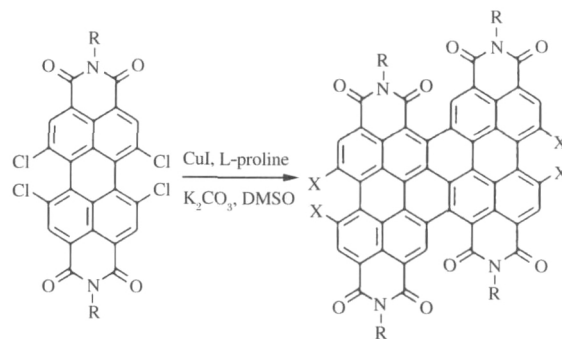


图 2 二并酞花亚胺合成示意图

Figure 2. Scheme of bis(*peryene* bisimides) synthesis

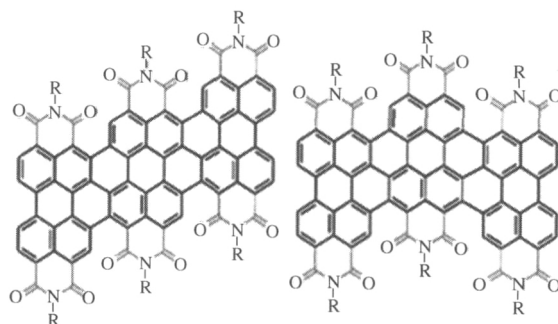


图 3 两种不同尺度的三并酞花亚胺异构体

Figure 3. Isomer of two tri(*peryene* bisimides) with different sizes

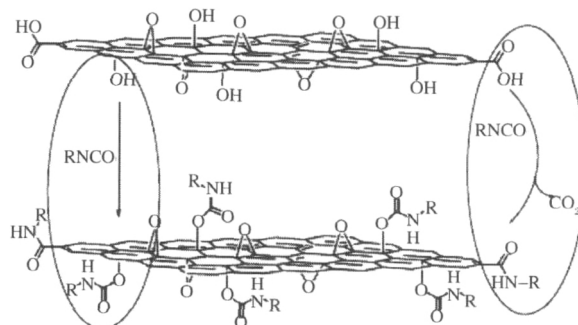


图 4 异氰酸酯功能化石墨烯的反应示意图

Figure 4. Scheme of the proposed reaction for preparing isocyanate functionalized grapheme.

由于氧化石墨烯上含有羟基和羧基, Stankovich 等^[28]用异氰酸酯与氧化石墨上的羧基与羟基反应, 用异氰酸酯与氧化石墨烯组装, 如图4所示。这种组装石墨烯的溶解性很好, 可以在 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)等多种极性非质子溶剂中实现均匀分散, 并且在很长时间内都能够保持稳定。

同样, 利用结构上含有羟基和羧基这一点, Haddon 等^[29]采用十八胺(ODA)上的氨基与氧化石墨上的羧基反应, 制得长链烷基化学修饰的石墨烯, 厚度仅为 0.3~0.5 nm, 可以溶解在四氢呋喃(THF)和四氯化碳等常用有机溶剂中, 如图5所示。

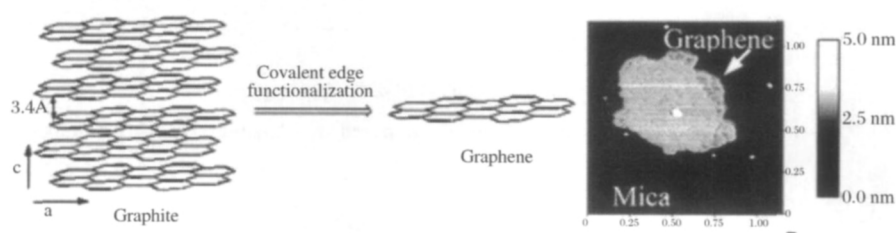


图5 十八胺修饰的石墨烯结构示意图

Figure 5. Scheme of octadecylamine functionalized grapheme.

Samulski 等^[30]用硼氢化钠还原石墨烯氧化物, 再磺化, 用肼还原, 得到磺酸基功能化的石墨烯。经过磺酸基组装的石墨烯保持了很多石墨烯本来的性质, 去除了很多含氧官能团, 具有共轭结构, 有很好的导电性能。并且经过磺酸基功能化后, 修饰后的石墨烯可溶于水, 溶解性得到了改善。

3 共聚组装

Ye 等^[31]先用发烟硫酸处理石墨, 再用 KMnO_4

对其进行氧化, 经过超声剥离, 再用硼氢化钠还原, 得到单层石墨烯。在自由基引发剂过氧化二苯甲酰(BPO)作用下, 采用苯乙烯和丙烯酰胺与制得的石墨烯进行共聚反应, 获得了聚苯乙烯-聚丙烯酰胺(PS-PAM)嵌段共聚物改性的石墨烯, 如图6所示。改性后的石墨烯在极性和非极性溶剂中均有良好的溶解性, 可以很好地溶于水 and 二甲苯。这种共聚物石墨烯材料在应用方面有很大的价值。

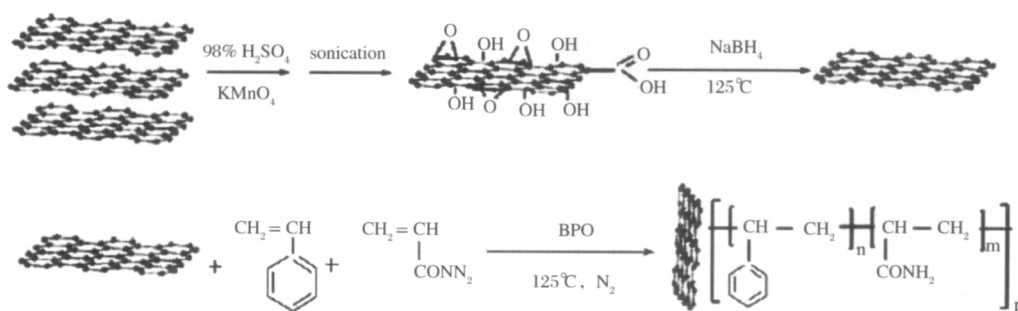


图6 苯乙烯-丙烯酰胺共聚物功能化石墨烯的制备

Figure 6. Procedures for preparing graphene/PS-POM.

4 LB膜组装

LB膜技术是制备纳米材料的很好的手段。通过LB膜技术可以得到多层单分子层薄膜, 可以将LB膜技术应用到石墨烯组装功能化上。利用LB膜技术可以得到大面积的单分子层石墨烯。Gao 等人^[32]用LB膜技术对石墨烯进行了功能化修饰。他们将石墨烯氧化物在去离子水里超声, 然后与DMF

及十八胺混合, 在氮气保护流下进行反应。经过十八胺修饰的氧化石墨烯溶解性得到改善, 能够溶解在丙酮, 氯苯, 1,2-二氯苯和四氢呋喃等有机溶剂中。经过修饰后的石墨烯超声分散在丙酮溶液中, 离心处理后, 在LB槽内进行压缩, 得到功能化的石墨烯碳纳米层。用这种方法在适当压力下用适当溶剂得到的石墨烯具有类似于碳纳米卷的结构, 如图7所示。

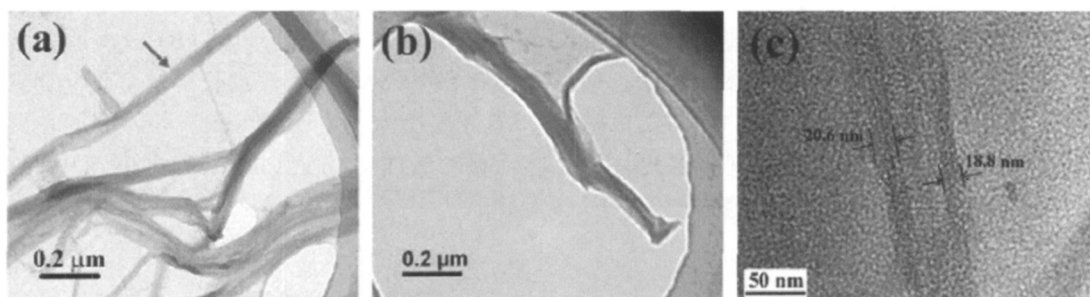


图7 LB膜技术制备的石墨烯碳纳米卷结构

Figure 7. Carbon nanoscroll structures of graphene prepared by Langmuir-Blodgett compression.

5 非共价键组装

含有大量五元环、六元环的石墨烯可以吸附多苯环结构的有机物,机理为 π - π 共轭效应^[33]。Dai等利用聚苯乙炔类高分子(PmPV)的大 π 共轭结构与石墨烯之间的 π - π 相互作用,制备了PmPV非共价键组装石墨烯带^[34],如图8所示。首先将膨胀石墨分散到PmPV的二氯乙烷溶液中,超声得到PmPV修饰的石墨烯纳米带,经过修饰后的石墨烯溶解性得到改善,在有机溶剂中具有良好的分散性。

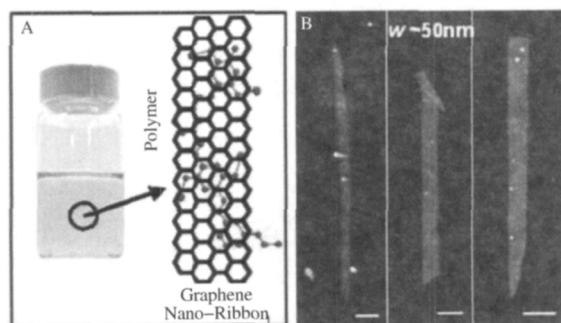


图8 PmPV组装的石墨烯纳米带

Figure 8. Nanoribbons of PmPV functionalized graphene.

其他一系列的含有 π 共轭结构的化合物,也可用于石墨烯的组装。Shi等^[35]利用茈丁酸的共轭结构对石墨烯进行组装,石墨烯与茈之间的 π - π 相互作用能够使石墨烯在水中形成稳定的分散,抽滤以后便可得到柔性石墨烯膜。他们还利用聚(3,4-二乙氧基噻吩)(PEDOT)非共价修饰石墨烯^[36]。此外,Penicaud等^[37]通过离子键对石墨烯进行了组装。组装后的石墨烯可以溶于有机溶剂。首先,他们制备了碱金属(钾盐)石墨层间化合物,然后在溶剂中采用剥离的方法获得了组装成功的石墨烯。经证明,得到的功能化石墨烯可溶于N-甲基吡咯烷酮(NMP),如图9所示。

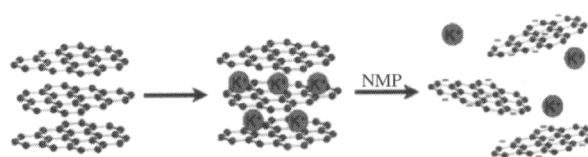


图9 通过离子键对石墨烯的组装

Figure 9. Scheme of graphene assembly through ionic bonds.

Zhu等^[38]得到Ag/AgX(X=Br, Cl)包裹的石墨烯纳米材料。经过Ag/AgX修饰的石墨烯杂化材料的光催化性能得到了提高。为研究石墨烯材料在光催化方面的应用提供了可能性。因为氧化石墨烯表面具有大量的羟基和羧基,容易产生氢键,氢键是一种作用力很强的非共价键,利用这一点,可以对氧化石墨烯进行非共价键组装。Mann等^[39]在石墨烯氧化物上加入新解螺旋单链DNA,还原之后,得到了DNA组装石墨烯。该组装石墨烯的水溶液可稳定存在。此外,Ruoff等^[40]将高分子聚苯乙烯磺酸钠(PSS)与氧化石墨烯组装,再进行还原。高分子聚苯乙烯磺酸钠(PSS)与石墨烯之间有较强的非共价键作用,这种非共价键作用力能够阻止石墨烯片的聚集,改善石墨烯的溶解性,组装后的石墨烯在水中具有较好的溶解性。

6 结语

近年来关于石墨烯制备的研究已经逐渐成熟,关于石墨烯组装的研究也取得了很大的进展。对于有机小分子组装,通过引入某些有机小分子,使得石墨烯具有一些原本不具有的特殊性质,同时也可改善石墨烯在有机溶剂的溶解性。共聚组装改善了石墨烯在各种极性和非极性溶剂中的溶解性,同时组装后的石墨烯在聚合物材料方面有了潜在应用价值。LB膜技术是制备纳米材料的一种很好的方法,

采用LB膜技术对石墨烯组装,可以得到石墨烯纳米层,也可得到大面积的石墨烯单分子层。非共价键组装利用分子间的非共价键作用,如 $\pi\pi$ 键相互作用、氢键等,将一些分子组装到石墨烯上,从而使组装后的石墨烯具有特殊性质和良好的溶解性。

然而,目前的组装方法也存在一定的局限性。如通过有机小分子组装可能会破坏石墨烯的结构,某些非共价键组装也会引入一些其他组分,这些都影响了石墨烯的应用价值。因此开发更好的组装方法是必要的,在引入基团的同时,能够对基团数量、修饰位点进行控制。同时,在引入分子组装时,尽可能保持石墨烯的良好本征性质。总体来说,石墨烯的特殊结构和性质使其具有重大的科学研究价值和广阔的应用范围,相信以后会有更多基于石墨烯优良性质的新型材料诞生。

参考文献

- [1] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene [J]. *Nature Mater*, 2007, 6(3): 183-191.
- [2] Li D, Kaner R B. Graphene-based materials [J]. *Science*, 2008, 320(5880): 1170-1171.
- [3] Geim A K. Graphene: status and prospects [J]. *Science*, 2009, 324(5934): 1530-1534.
- [4] Rao C N R, Sood A K, Subrahmanyam K S, et al. The new two-dimensional nanomaterial [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48(42): 7752-7777.
- [5] Compton O C, Nguyen S T. Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials [J]. *Small*, 2010, 6(6): 711-723.
- [6] Nduwimana A, Wang X Q. Energy gaps in supramolecular functionalized graphene nanoribbons [J]. *ACS Nano*, 2009, 3(7): 1995-1999.
- [7] Rao C N R, Sood A K, Voggu R, et al. Some novel attributes of graphene [J]. *J Phys Chem Lett*, 2010, 1(2): 572-580.
- [8] Wang X, Dai H. Etching and narrowing of graphene from the edges [J]. *Nature Chem*, 2010, 2(8): 661-665.
- [9] Kim J, Kim F, Huang J. Seeing graphene-based sheets [J]. *Mater Today*, 2010, 13(3): 28-38.
- [10] Banhart F, Kotakoski J, Krashennnikov A V. Structural defects in graphene [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(1): 26-41.
- [11] Zhang L, Diao S, Nie Y, et al. Photocatalytic patterning and modification of graphene [J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(8): 2706-2713.
- [12] Kang X, Wang J, Wu H, et al. Glucose oxidase-graphene-chitosan modified electrode for direct electrochemistry and glucose sensing [J]. *Biosens Bioelectron*, 2009, 25(4): 901-905.
- [13] Wang S J, Geng Y, Zheng Q, et al. Fabrication of highly conducting and transparent graphene films [J]. *Carbon*, 2010, 48(6): 1815-1823.
- [14] Wan L, Wang S, Wang X, et al. Room-temperature fabrication of graphene films on variable substrates and its use as counter electrodes for dye-sensitized solar cells [J]. *Solid State Sci*, 2011, 13(2): 468-475.
- [15] Zhang X, Feng Y, Huang D, et al. Investigation of optical modulated conductance effects based on a graphene oxide-azobenzene hybrid [J]. *Carbon*, 2010, 48(11): 3236-3241.
- [16] Zu S Z, Han B H. Aqueous dispersion of graphene sheets stabilized by pluronic copolymers: formation of supramolecular hydrogel [J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113(31): 13651-13657.
- [17] Vadukumpully S, Paul J, Mahanta N, et al. Flexible conductive graphene/poly(vinyl chloride) composite thin films with high mechanical strength and thermal stability [J]. *Carbon*, 2011, 49(1): 198-205.
- [18] Guo Y, Guo S, Ren J, et al. Cyclodextrin functionalized graphene nanosheets with high supramolecular recognition capability: synthesis and host-guest inclusion for enhanced electrochemical performance [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(7): 4001-4010.
- [19] Wassey J K, Kaner R B. Graphene, a promising transparent conductor [J]. *Mater Today*, 2010, 13(3): 52-59.
- [20] Guardia L, Fernández-Merino M J, Paredes J I, et al. High-throughput production of pristine graphene in an aqueous dispersion assisted by non-ionic surfactants [J]. *Carbon*, 2011, 49(5): 1653-1662.
- [21] Jiao L, Wang X, Diankov G, et al. Facile synthesis of high-quality graphene nanoribbons [J]. *Nature Nanotech*, 2010, 5(5): 321-325.
- [22] Li D, Muller M B, Gilje S, et al. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets [J]. *Nature Nanotech*, 2008, 3(2): 101-105.
- [23] Jeong H K, Lee Y P, Lahaye R J W E, et al. Evidence of graphitic AB stacking order of graphite oxides [J]. *J. Am Chem Soc*, 2008, 130(4): 1362-1366.
- [24] Cai W W, Piner R D, Stadermann F J, et al. Synthesis and solid-state NMR structural characterization of C13-labeled graphite oxide [J]. *Science*, 2008, 321(5897): 1815-1817.
- [25] Lerf A, He H, Forster M, et al. Structure of graphite oxide revisited [J]. *J. Phys Chem B*, 1998, 102(23): 4477-4482.

- [26] Qian H, Wang Z, Yue W, et al. Exceptional coupling of tetrachloroperylenebisimide: Combination of Ullmann reaction and C-H Transformation [J]. J. Am Chem Soc, 2007, 129(35): 10664-10665.
- [27] Qian H, Negri F, Wang C, et al. Fully conjugated tri(perylen bisimides): An approach to the construction of n-type graphene nanoribbons [J]. J. Am Chem Soc, 2008, 130(52): 17970-17976.
- [28] Stankovich S, Piner R D, Nguyen S T, et al. Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets [J]. Carbon, 2006, 44(15): 3342-3347.
- [29] Niyogi S, Bekyarova E, Itkis M E, et al. Solution properties of graphite and graphene [J]. J Am Chem Soc, 2006, 128(24): 7720-7721.
- [30] Si Y C, Samulski E T. Synthesis of water soluble graphene [J]. Nano Lett, 2008, 8(6): 1679-1682.
- [31] Shen J F, Hu Y Z, Li C, et al. Synthesis of amphiphilic graphene nanoplatelets [J]. Small, 2009, 5(1): 82-85.
- [32] Gao Y, Chen X Q, Xu H, et al. Highly-efficient fabrication of nanoscrolls from functionalized graphene oxide by Langmuir-Blodgett method [J]. Carbon, 2010, 48(15): 4475-4482.
- [33] Hao R, Qian W, Zhang L H, et al. Aqueous dispersions of TCNQ-anion-stabilized graphene sheets [J]. Chem Commun, 2008, 48: 6576-6578.
- [34] Li X L, Wang X R, Zhang L, et al. Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors [J]. Science, 2008, 19(5867): 1229-1232.
- [35] Xu Y X, Bai H, Lu G W, et al. Flexible graphene films via the filtration of water soluble noncovalent functionalized graphene sheets [J]. J. Am Chem Soc, 2008, 130(18): 5856-5857.
- [36] Hong W J, Xu Y X, Lu G W, et al. Transparent graphene/PEDOT-PSS composite films as counter electrodes of dye-sensitized solar cells [J]. Electrochem Commun, 2008, 10(10): 1555-1558.
- [37] Valles C, Drummond C, Saadaoui H, et al. Solutions of negatively charged graphene sheets and ribbons [J]. J. Am Chem Soc, 2008, 130(47): 15802-15804.
- [38] Zhu M, Chen P, Liu M. Graphene oxide enwrapped Ag/AgX (X=Br, Cl) nanocomposite as a highly efficient visible-light plasmonic photocatalyst [J]. ACS Nano, 2011, 5(6): 4529-4536.
- [39] Patil A J, Vickery J L, Scott T B, et al. Aqueous stabilization and self-assembly of graphene sheets into layered bio-nanocomposites using DNA [J]. Adv Mater, 2009, 21(31): 3159-3164.
- [40] Stankovich S, Piner R D, Chen X Q, et al. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate) [J]. J. Mater Chem, 2006, 16(2): 155-158.

2012《分析科学学报》征订启事

欢迎订阅 欢迎投稿

《分析科学学报》是经国家科技部(原国家科委)批准,国家教育部主管的分析科学领域的综合性学术刊物,1985 年创刊,全国公开发行(刊号 ISSN1006—6144 CN42—1338/O),由武汉大学、北京大学、南京大学共同主办。《分析科学学报》主要报道我国在分析科学领域中的新理论、新方法、新试剂、新仪器和新技术,介绍分析科学前沿领域的最新进展和动向。栏目有:研究报告、研究简报、仪器研制与实验技术、综述与评论、技术交流、动态与信息之窗,可供大专院校、科研院所、环保、化工、冶金、药物、医学、商检以及工矿企业单位中的分析科技人员和管理人员阅读。

本刊自 1995 年起被美国《化学文摘》(CA),美国金属学会《材料信息》(ASM),英国《分析文摘》(AA)以及国内多种文摘期刊和数据库收录;《中国科学引文数据库》自 1997 年起确定本刊为统计源期刊。《分析科学学报》是中文核心期刊、教育部和湖北省优秀科技期刊。《分析科学学报》为双月刊,每逢双月 20 日出版发行,大 16 开本,148 页/期,定价 15.00 元,全年 90.00 元,全国邮局发行,邮发代号 38—202,也可向编辑部订阅。补购本部过刊,请与编辑部联系。编辑部地址:湖北武汉 武汉大学化学系 邮政编码:430072 电话:(027)68752248 E-mail:fxkxxb@whu.edu.cn