中国科学: 技术科学 2010 年 第 40 卷 第 11 期: 1247 ~ 1256
www.scichina.com tech.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

功能化石墨烯的应用研究新进展

吕鹏, 冯奕钰, 张学全, 李瑀, 封伟*

天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072
* E-mail: weifeng@tju.edu.cn

收稿日期: 2010-01-28; 接受日期: 2010-05-10
国家重点基础研究发展计划(“973”计划)(批准号: 2010CB934700)、国家自然科学基金(批准号: 50873074, 51011140072)和天津市自然科学基金(批准号: 10JCZDJC22400)项目资助

摘要 石墨烯拥有独特的二维纳米结构, 并显现出了超强的机械性能和优异的电学性能. 尽管它的研究历史很短暂, 但已经在很多领域内展现出了极高的应用价值. 为了使石墨烯在应用过程中能够很好的分散, 通常需要对其进行功能化. 石墨烯功能化的方法大体可分为 2 种, 即基于共价键的共价键功能化法和依靠分子间作用力的非共价键功能化法. 本文综述了功能化石墨烯(FGs)在光电材料、传感和探测器、储能材料、催化、纳米增强复合物及其他一些领域内的最新应用研究进展, 并展望了未来 FGs 应用研究的发展趋势.

关键词
功能化石墨烯
光电材料
传感和探测器
储能材料
催化领域

1 引言

石墨烯作为一种拥有独特结构和优异性能的新型材料, 近几年来其理论研究、制备方法及功能化应用等都已成为国内外学者研究的热点[1, 2]. 石墨烯为单原子层二维结构, 由6个碳原子通过 sp^2 杂化形成的六边形环构成蜂巢状结构[3]. 作为碳元素单质, 它这种扩展的蜂巢结构是构成另外3种同素异形体的结构基石(图1), 零维的富勒烯可看作是由石墨烯弯曲成足球状得到的, 一维的碳纳米管其主体管部分也可以看作是由石墨烯卷曲而成, 三维结构的石墨则早已被科学家们认识到是石墨烯片层(GNs)的紧密堆叠[4]. 虽然石墨烯作为概念来说并不是一个新的事物, 而且人们也不断尝试获得厚度更薄的石墨片层[5], 但直到 2004 年才由曼彻斯特大学 Geim 领导的研究小组采用微机械剥离法(micro-mechanical cleavage)制备出了单层的 GNs[6]. 这一历史性的突破很快引起了人们极大的研究热情, 近年来相关的研究也层出不穷.

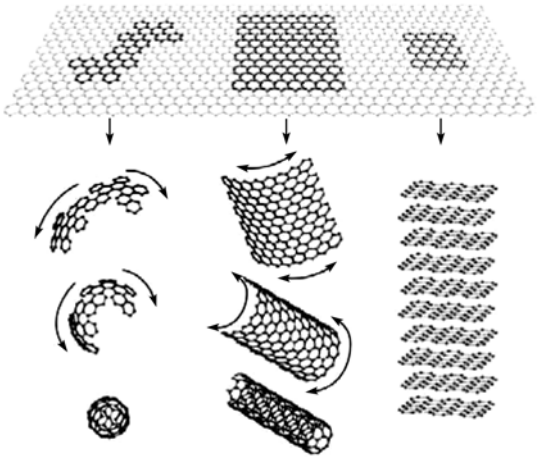

图 1 二维的石墨烯可以看作是构成富勒烯、碳纳米管和石墨等同素异形体的结构基石[3, 4]

稳定的晶格结构使石墨烯在成为已知最薄二维材料的同时还是目前强度最大的材料, 拉伸模量和本征强度分别为 1000 和 130 GPa[7, 8]. 石墨烯的柔韧

引用格式: Lü P, Feng Y Y, Zhang X Q, et al. Recent progresses in application of functionalized graphene sheets. Sci China Tech Sci, 2010, 53: 2311–2319, doi: 10.1007/s11431-010-4050-0

性非常好, 可以随意弯曲、折叠或者像卷轴一样卷起来[9]. 石墨烯还拥有优异的电学性能, 其电子是以恒定速率传递的, 载流子迁移率在所有导体中是最大的, 室温下可达到 1.5×10^4 $cm^2/V\cdot s$[10]. 石墨烯属于零带隙半导体, 具有完美的量子隧道效应、室温半整数量子霍尔效应和二极电场效应等[11]. 基于这些奇妙的特性, 人们一直期望将这一新材料应用于能量储存、微电子、生物医药、信息传输和纳米复合材料等领域, 很快使它成为纳米科技研究领域里一颗闪耀的明星[12~14]. 但是在应用的过程中存在着一个令人十分困扰的问题, 即在石墨烯的分散过程中, 由于单一的完整六元环结构, 使得 GNs间存在很强的分子间作用力(如π-π键相互作用力), 各片层很容易堆叠在一起, 并且石墨烯表面呈现稳定惰性, 很难溶解于溶剂中, 更难与其他有机或无机材料均匀的复合. 石墨烯的各种优异性能只有在各片层保持分散状态时才能显现出来, 因而改善石墨烯与各种溶剂和材料的相容性成为了扩展石墨烯应用领域、提高器件化效率的重中之重, 人们就此展开广泛的研究和探索.

目前常用的方法是对石墨烯进行功能化处理[15]. 主要的功能化方法可分为 2 大类: 共价键功能化和非共价键功能化. 前者是基于共价键对石墨烯的边沿或缺陷处进行化学修饰, 这些部位往往具有较高的反应活性, 是共价键功能化的切入点[16]. 制备过程通常是利用酸化处理使石墨烯带有亲水性的含氧基团, 通过与含氧基团反应还能引入新的官能团或分子链, 从而进一步地对石墨烯进行功能化. 例如, Yang 等人[17]即利用一种含有端氨基的离子溶液在没有任何表面活性剂存在的条件下, 对氧化石墨烯进行共价键功能化, 使其能够在水, N, N-二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基亚砜(DMSO)等溶剂中分散. Wang 等人[18]以苯乙烯磺酸钠(PSS)对氧化石墨烯进行共价键功能化, 经过水合肼蒸气还原后, 可得到水溶性的GNs-PSS; 借助十八胺(ODA)与氧化石墨烯的共价键反应, 并以对苯二酚回流还原后得到亲有机溶剂的GNs-ODA. 而非共价键功能化法则主要是基于分子间的相互作用力或离子键作用力, 引入修饰分子或离子以赋予石墨烯在溶剂中稳定分散的能力. 例如, Park 等人[19]通过利用强碱氢氧化钾与氧化石墨烯上的羧基、环氧基等含氧基团反应, 使石墨烯周围形成负离子层, 从而可以在水中稳定分散至少 4 个月. 在利用共价键功能法时常常会破坏石墨烯自身的结构, 即便经过氧化还原或热处理, 依然还会有外来基团的残存, 影响了石墨烯的性能. 而基于分子间作用力的非共价键功能化法通常不会破坏石墨烯的分子结构, 可以使石墨烯的优异性能得到最大程度的保留. Xu等人[20]依靠芘的衍生物与石墨烯间的π-π键相互作用, 对还原后的石墨烯进行非共价键功能化, 使其能够稳定分散于水中, 得到的功能化石墨烯(FGs)的导电率比氧化石墨烯的导电率大 7 个数量级.

对石墨烯功能化不仅能提升石墨烯的分散性, 甚至还能赋予石墨烯以新的性能, 为扩展其应用领域提供了新的契机. 本文综述了近 3 年来 FGs 在光电材料、传感和探测器、储能材料、催化、纳米增强及其他一些领域内的应用研究进展, 并对FGs未来的研究趋向进行了展望.

2 石墨烯的功能化在各领域中的应用研究

2.1 光电材料领域

传统的透明光电薄膜材料(如氧化铟锡, ITO)相对易碎, 耐酸性差, 制备工艺复杂, 并且随着稀有金属元素的资源开采价格已逐渐昂贵[21]. 石墨烯优异的导电性、柔韧性和化学稳定性, 单原子层结构赋予的高透光度, 以及伴随着大规模生产工艺的成熟展现出的低廉价格优势[22, 23], 都使其在新型光电材料领域中的研究不断取得突破. 目前FGs的应用研究方向主要集中于太阳能电池和非线性光学材料两方面. 功能化法不仅解决了石墨烯的溶解和分散问题, 在引入非线性光学材料后还能赋予石墨烯以特殊的光电性能.

2.1.1 太阳能光伏电池

FGs 在太阳能光伏电池中可应用于有机光伏(OPV)电池和染料敏化电池(DSSCs). 在OPV电池中通常应用为透明电极和异质结(BNJ)活性层; 而在DSSCs 中则常被用于窗口电极和极板.

Wu 等人[24]以 Hummers 法制得了带有含氧基团(羟基、羧基、环氧基等)的FGs, 这些官能团具有亲水性, 使 FGs 易溶于水溶液. 随后以旋涂法将 FGs 溶液均匀涂覆于石英基板上, 分别经过热还原和化学还原后得到了透明导电薄膜, 薄膜的厚度小于20 nm, 透明度大于80%. 将其用作OPV电池电极, 测得的短路电流(J_{SC})及填充因子(FF)相对于传统光电材料 ITO

还有一定差距, 研究分析认为这是由于此种FGs电阻率过大而影响了OPV电池的性能. Wang 等人[25]也用类似的方法得到FGs, 经过热还原后用作DSSCs的窗口电极, 这种透明电极的电导率可高达 550 S/cm, 相对于ITO和氧化氟锡(FTO), 其在1000~3000 nm的波长范围内透光性更稳定, 但能量转化效率(PCE)还是较低, 分析原因为FGs电极与活性层间的界面导电性较差所导致的.

Hummers法得到的FGs属于共价键法功能化, 使石墨烯拥有亲水性的同时往往降低了导电性, 同时与其他组分的相容性也并不理想. 为解决这一问题, 人们又探索了利用非共价键实现功能化. Wang等人[26]利用化学气相沉淀法制备出石墨烯, 并借助芘的衍生物(PBASE)与石墨烯间的π-π键相互作用, 对石墨烯进行非共价键功能化, 得到OPV电池的阳极(图 2(a)). 由于没有破坏石墨烯的共轭结构, FGs电极的导电性很好, 同时 PBASE 的亲水性有助于电极与聚 3, 4-乙撑二氧噻吩: 聚苯乙烯磺酸钠缓冲层(PEDOT: PSS)界面间的浸润, 这有利于空穴的注入, 另外PBASE的引入还将石墨烯的功函数由 4.2 eV 提高到了4.7 eV. 在 AM1.5, 100 mW/cm^2 的光照条件下, OPV电池的 PCE 可达到 1.7%. Hong 等人[27]用另一种芘的衍生物(PB$^-$)功能化了石墨烯, 并在室温下用旋涂法将FGs/PEDOT: PSS 涂覆于 ITO 上作为 DSSCs 的极板. 这种复合膜极板在可见光波长区域透明度高于80%, 并且在FGs含量仅为 1%时 PCE 便高达 4.5%, 这已与铂极板的 PCE(6.3%)非常接近了.

FGs在太阳能光伏电池中除了可以应用为透明电极外, 还可以应用为本体BHJ活性层, 石墨烯在其中作为受体材料. Liu等人[28]用异氰酸苯酯对氧化石墨烯进行共价键功能化, 使其能够与聚3-己基噻吩(P3HT)共溶于 1, 2-二氯代苯(DCB)中, 然后将其制备为 BHJ 活性层应用于OPV电池中(图 2(b)), J_{SC} 达到 4.0 mAcm^{-2}, 开路电压(V_{oc})达到0.72 V, 在 AM1.5, 100 mW/cm^2 的光照条件下, PCE 为 1.1%.

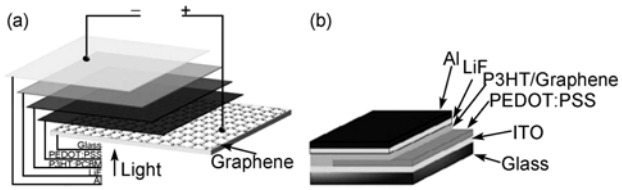

图 2　(a)基于 FGs 电极的 OPV 电池结构示意图[26]; (b) 基于 FGs 异质结活性层的 OPV 电池结构示意图[28]

2.1.2　非线性光学材料

碳纳米管与非线性光学材料复合后的性能改进[29, 30]给了人们以启示——非线性材料通过共价键或非共价键相联合可能会比单独使用或简单物理共混时拥有更好的非线性光学性能, 并且已有的研究显示氧化石墨烯具有非线性光学特性[31], 因而对石墨烯功能化制备非线性光电材料的研究也随即展开.

Liu等人[32]分别用氨基-卟啉和吡咯烷-富勒烯对石墨烯进行共价键功能化, 在 532 nm 波长段处用 Z-扫描法对这2种杂化材料进行纳秒级的非线性性能表征, 结果显示利用具有反饱和吸收特性的卟啉和富勒烯对石墨烯进行功能化后, 能够在纳秒级和皮秒级量程内提高石墨烯的非线性光学特性. 在石墨烯与卟啉和富勒烯之间存在光致电子的转移和能量的传递, 这种共价键连接产生的性能要优于三者分别单独使用时的性能. Liu等人[33]通过亚氨基将寡聚噻吩与氧化石墨烯连接得到FGs(图 3). 通过紫外可见光光谱和荧光发射光谱可以看出, 这种供体受体结构增强了材料在整个光谱范围内的吸收以及光致发光的淬灭. 用在 523 nm 波长段的开孔 Z-扫描方法测试, 显示出这种寡聚噻吩功能化的石墨烯具有很好的光限幅特性, 性能优于被广泛研究的光限幅材料富勒烯.

2.2　传感和探测器领域

石墨烯对于探测和传感器是绝对完美的材料, 它拥有碳纳米管绝大部分的优点, 例如其电化学活

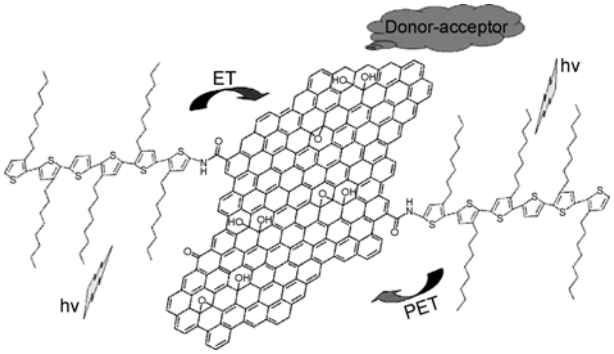

图 3　寡聚噻吩功能化石墨烯的结构示意图[33]

性点是纳米级均匀分布的, 同时并不会像碳纳米管那样很难避免残留有金属杂质(这些缺陷通常会影响传感和探测的效果).

FGs在传感和探测器的应用中, 最为常见的是经过酸化处理带有含氧基团的氧化石墨烯, 根据质子偶合电子转移机理石墨烯上的含氧基团能够增强电子转移[34], 另外含氧基团还有助于吸附和解吸附小分子, 因而这种简单的功能化方法有望在对有机分子、气体等小分子的探测传感中达到很好的效果. Wang等人[35]的研究中用Hummers和Offeman法合成能够溶解于水的FGs, 经过还原后将其用于电极修饰. 这种石墨烯修饰的电极在抗坏血酸(AA)大量存在的环境中, 依然可以排除AA的干扰对多巴胺进行选择性探测, 测定的线性范围为5~200 μM. 多巴胺与石墨烯之间的π堆叠能够有效的增强电子转移, 同时降低石墨烯电极上抗坏血酸的氧化.

Lu等人[36]在氩气环境下利用低温热处理的方法对氧化石墨烯进行不完全热还原, 得到拥有少量含氧基团的FGs. 将这种FGs分散在水中, 并使其在金电极上均匀排布, 制备成气体探测装置(图4)后对其感应性能进行测试. 结果表明热处理后的石墨烯呈现出P型半导体特性, 并且在室温下能够对含量极低的NO_2和NH_3产生响应, 这种响应得益于FGs与被吸附气体分子间发生的电子传递.

Ansari等人[37]将FGs用于温敏传感器的研究. 他们同样制备了带有含氧基团的FGs, 在溶剂DMF中与聚偏氟乙烯(PVDF)均匀混合. 表征显示FGs-PVDF纳米复合物具有奇特的温敏特性——复合物的电阻率与温度大小成反比. 研究分析认为这是由于石墨烯特殊的二维纳米结构, 使得接点电阻取代了遂穿电阻成为影响复合物电阻率的主导因素. 这种温敏导体材料可以被开发应用于自调节加热或过流保护等装置中.

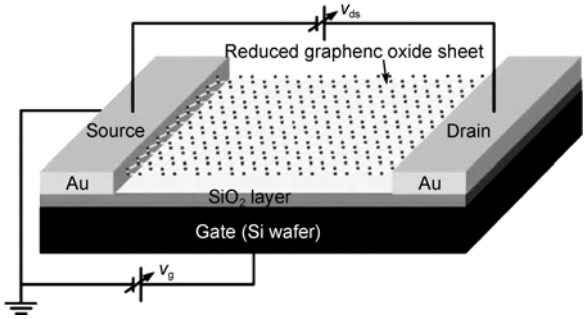

图 4　FGs 基的气体传感器结构示意图[36]

另外通过共价键对石墨烯进行功能化, 还可以引入其他的活性基团, 继而实现对特定物质产生感应或进行探测. Xu等人[38]利用化学修饰使石墨烯的表面存在少量带负电荷的羧基, 并在水溶液中将这种FGs与带阳离子的5, 10, 15, 20-四(1-甲基-4-吡啶)卟啉(TMPyP)进行络合. 将FGs-TMPyP应用于水溶液中镉离子(Cd^{2+})的探测, 结果表明引入化学修饰的FGs能够大幅度加速Cd^{2+}掺入到卟啉环, TMPyP与Cd^{2+}的配位反应时间可达到8 min, 而未引入FGs时则需要20 h.

Shan等人[39]在碱性溶液中用生物可适性的聚-L-赖氨酸(PLL)对石墨烯进行功能化, PLL上的氨基和石墨烯上的环氧基可以进行共价键反应, 得到的FGs也因此具有了水溶性和生物可适性. 利用PLL-FGs上存在大量的氨基对其进一步的功能化, 接上生物活性分子-过氧化物酶, 便可用于对H_2O_2的生物传感. 通过CV曲线图可以看出引入FGs后, 装置的电流减小幅度比未引入FGs的幅度要大, 这得益于FGs为电极提供更多的氨基以捕获过氧化物酶.

Wang等人[40]将葡萄糖氧化酶功能化的石墨烯应用于葡萄糖的探测. 制备过程中首先用氨基丙基三乙氧基硅烷修饰的玻碳电极吸附氧化石墨烯, 再以电化学法对氧化石墨烯进行还原, 通过电接枝的方法将葡萄糖酶接枝到石墨烯上进行功能化. 表征显示在葡萄糖酶和电极之间能够形成电子转移, 成功的实现了葡萄糖的探测.

2.3　储能材料领域

2.3.1　超级电容器

分散的GNs具有非常大的储能活性, 这源自于其高达2630 m^2/g的理论比表面积[41], 基于这个优点石墨烯可被用于超级电容器的电极. Stoller等人[42]对石墨烯进行化学修饰得到FGs, 将其用于EDLC超级电容器的电极, 并对电容器的性能进行测试. 研究显示FGs能够与多种EDLC常用的电解质相容, 其中以水溶性氢氧化钾为电解质, 比电容可达135 F/g; 以易溶于有机溶剂的四乙胺-四氟硼酸盐为电解质, 比电容可达99 F/g. 石墨烯的高导电率还能够使电容器的电容在扫描电压增大的情况下保持稳定. Yu等人[43]

以乙酰亚胺(PEI)阳离子为稳定剂、水合肼为还原剂对氧化石墨烯进行还原, 得到了PEI修饰的FGs, 这种FGs具有良好的水溶性, 与酸化处理过的多壁碳纳米管共混后进行自组装, 得到的杂化碳膜被用于超级电容器的电极. 由于碳膜中碳材料的三维网络和纳米微孔结构可以促使离子扩散速度加快, 甚至在 1 V/s 的扫描速率下都可以得到近乎四方形的循环伏安图, 平均比容量也达到了120 F/g.

2.3.2　锂原电池和锂离子电池

碳材料在锂原电池中常作为电极材料, 例如无定型碳、酸处理石墨等[44, 45]. 将拥有纳米结构的碳纳米管应用于柔性电极材料已成为热门的研究课题[46], 但碳纳米管价格昂贵, 不能够大范围的使用, 因而拥有优良性能并具有成本优势的石墨烯便已引起人们的关注. Wang 等人[47]利用化学方法对 GNs 进行功能化制得了水溶性的、结构坚固且表面平滑的纸状 FGs. 将其应用于锂原电池的阴极, 放电容量可达到528 $mAhg^{-1}$, 能量密度可达到1162 $Whkg^{-1}$. 分析认为这是由于FGs上少量的含氧基团可以与锂离子发生反应, 有利于诱导锂离子嵌入. 目前除碳纳米管外用于锂原电池正极的碳材料主要是氧化石墨和氟化石墨[48], 但前者容易吸水, 后者在制备过程中毒性和危险性较大. 而这种 FGs 则可以避免上述问题, 通过调控石墨烯上的基团还可以进一步提升其在锂原电池中的性能.

近年来对提升锂离子电池性能的研究不断取得进展, 其中有一些问题是制约人们获得突破的关键点. 例如, 锂离子迁移过慢、电极的电子传导性差、高充放电率下电极与电解液间的电阻率增大等现象[49, 50]. 为了提高锂电池的充放电效率, 人们将石墨烯引入到电极材料中. Wang等人[51]利用阴离子活性剂对石墨烯进行功能化, 使其可以在水溶液中稳定分散, 同时为金属氧化物如二氧化钛(TiO_2)等提供了在FGs上进行原位结晶生长的位点, 形成线状的纳米结晶体. 经过测试显示 TiO_2-FGs 特殊的纳米网络结构利于增强锂离子在 TiO_2 中的嵌入和脱嵌. 在高充放电率下, 比容量是单纯用 TiO_2 作为电极时的 2 倍. 在 Wang 等人[52]随后的研究中又利用三元自组装法以FGs为基本结构单元制备了规则排布的氧化锡(SnO_2)-石墨烯纳米复合物. 他们通过热膨胀氧化石墨制备了FGs, 再用阴离子表面活性剂胶束促对FGs进行包裹从而在水中的分散(图 5(a)), 通过表面活性剂与 Sn 离子的反应指引 SnO_2 进行规整自组装(图 5(b)), SnO_2 结晶后便形成 SnO_2-FGs 交替层的自组装结构(图 5(c)), 使用非离子嵌段聚合物活性剂时还可以形成六边形的纳米结构(图5(d)). 将这种纳米复合物薄膜用于锂离子电池的阳极, 在电流密度为0.008 A/g时比容量稳定于 760 mAh g^{-1}, 接近于理论容量 780 mAh g^{-1}.

2.3.3　燃料电池

尽管在质子交换膜燃料电池(PEMFCs)电极的研究中已经取得了不小的进展, 但电极的催化性能和稳定性依然需要进一步的改善. 目前PEMFCs的主流电极采用铂(Pt)或Pt/碳黑电催化剂材料制成[53], 但常常在低 pH 值、高浓度氧以及高电极电势等条件下性能会有所下降, 这主要是由于碳基上的 Pt 纳米粒会发生聚集或溶解等情况导致的[54]. 最近以FGs作为碳基的研究使这一难题取得进展, Kou等人[55]通过氧化石墨的热膨胀制得FGs, 采用浸渍法将Pt纳米粒子负载于 FGs 上. FGs 作为催化剂载体, 它带有的环氧基、羧基等基团在Pt粒子负载的过程中起到锚泊的作用, 因而表征显示Pt粒子可以均匀分布, 并且平均粒径只有2 nm. 同已被广泛应用的商品化催化剂相比, Pt-FGs展现出了更大的电化学活性面积和氧化还原活性等优点.

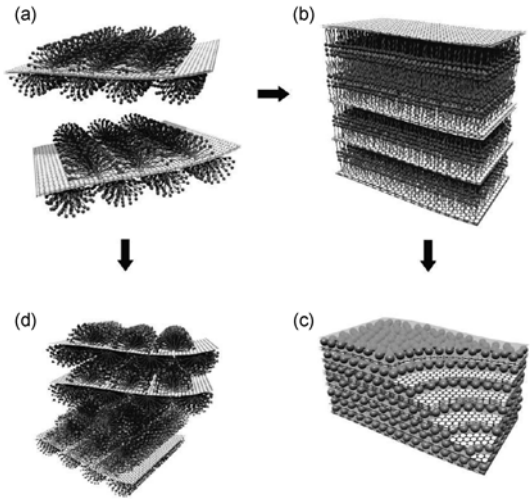

图 5　在表面活性剂的作用下, 三元自组装法制备 SnO_2-FGs 规整纳米复合材料的过程示意图[52]

2.4 催化领域

近年来作为纳米催化剂的载体, 石墨烯不仅在燃料电池领域中被视为研究热点, 在其他催化相关领域的探索也十分活跃. 催化剂/FGs 拥有高比表面积和高比例的表面原子数, 使得其与传统材料相比具有更高的催化活性[56]. 石墨烯的功能化不仅可以解决在催化体系制备过程中的溶解性问题, 还提供了能诱导催化剂负载或嵌入的功能团, 甚至直接以共价键或非共价键使催化剂与石墨烯复合.

Scheuermann等人[57]利用FGs上存在的含氧基团吸引钯(Pd)纳米粒子催化剂嵌入, 以 FGs作为催化剂的载体, 提高催化活性. 经过多种表征证实相对于钯/活性炭的催化体系, FGs 作为载体时具有更高的活性, 交叉频率超过了 39000 h^{-1}, 并且 Pd 的浸出率也很低.

Liu 等人[58]在对氧化石墨进行还原的过程中, 用具有电活性的水溶性芳香族染料-甲烯绿(MG)对石墨烯进行非共价键功能化, 通过芳香族分子间π键的相互作用, 甲烯绿赋予了 FGs 水溶性. 用浸渍法将 FGs 涂覆于玻碳电极上, 测试表明, 在吸附了MG后石墨烯对烟酰胺腺嘌呤二核苷酸有不错的电催化氧化效果. 经分析, MG和石墨烯之间的电子传递是产生这一效果的原因. Li 等人[59]也以非共价键的形式用 3, 4, 9, 10-苝四羧酸(PTCA)对石墨烯进行功能化, 依靠的是 PTCA 的共轭环与石墨烯间的π-π键以及氢键的相互作用. PTCA上的羧基能够使堆叠的GNs分离开, 同时还能成为金属纳米粒子成核的位点. 将金离子溶液(Au-IL)与得到的CCG/PTCA混合, 金纳米粒子可以在FGs上原位沉积(图6). 结果显示, Au纳米粒子在FGs上的表面覆盖率很高, 并且这种纳米复合体系具有良好的氧还原电催化活性.

2.5 石墨烯增强聚合物材料

聚合物复合材料兴起于 20 世纪 60 年代, 但直到最近十年科学家们才懂得如何制备纳米复合材料, 目前碳基纳米增强体的研究主要集中在石墨和碳纳米管等方面[60, 61]. 石墨烯兼具石墨和碳纳米管的很多优秀性能, 如高比表面积、低廉的价格以及良好的机械性能、热传导性、导电性等. 因而石墨烯被视为新的高性能纳米增强体, 可以为聚合物复合材料带来多方面的性能提升.

石墨烯的功能化不仅提高了石墨烯的分散性, 还可以增强石墨烯增强体与基体间的界面相互作用.

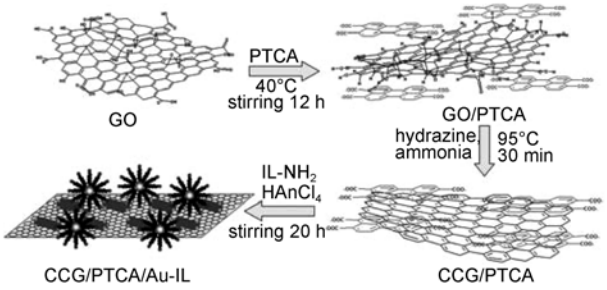

图 6 CCG/PTCA/Au-IL 的制备过程示意图[59]

Ramanathan等人[62]通过对氧化石墨进行热膨胀得到FGs, 将FGs与聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和聚丙烯腈(PAN)复合, 表征显示FGs上的含氧基团和褶皱的结构, 使其相对于单壁碳纳米管和膨胀石墨而言, 与聚合物基体间的界面相互作用更好. 在 FGs 含量为1 wt%时, PAN的玻璃化转变温度提升了40°C; 当 FGs 含量为 0.5 wt%时, PMMA 的玻璃化转变温度提升了 30°C. 同时杨氏模量、极限强度、热稳定性等性能也随着FGs的加入而得到大幅度提升, 特别是当 FGs 含量仅为 0.01 wt%时, PMMA 的弹性模数提高了 33%.

Yang等人[63]用硅烷偶联剂氨丙基三乙氧基硅烷(APTS)对氧化石墨烯进行共价键功能化, APTS上的氨基与氧化石墨烯上的环氧基团发生反应, 使其可以溶解于水、乙醇、DMF、DMSO 等溶剂以及 APTS 中. 将这种 FGs(0.1 wt%)作为增强体添加入二氧化硅基体中(图 7), 由于 FGs 在 APTS 中能够良好的分散, 并且与二氧化硅基体发生共价键作用, 压力测试显

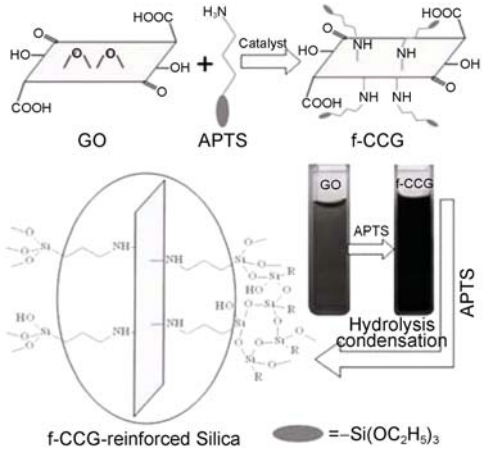

图 7 APTS 对氧化石墨烯的共价键功能化以及 FGs 掺入二氧化硅基体的过程示意图[63]

示FGs增强后复合物的耐压强度和韧性分别相对提升了 19.9%和 92%, 这种增强效果是非常显著的.

Fang等人[64]为了得到高性能的石墨烯基纳米复合物, 通过重氮的加成反应将原子转移自由基聚合(ATRP)引发剂键合到石墨烯上, 随后的ATRP反应使聚苯乙烯(PS)链接枝于石墨烯上, PS 的接枝效率可达到82 wt%, 玻璃化转变温度相对纯的聚苯乙烯升高了15°C. 以这种方法得到的 FGs 作为增强体对 PS 进行增强, 表征显示引入石墨烯后复合物的机械性能得到大幅提升, 在石墨烯含量仅为0.9 wt%时, 拉伸强度和杨氏模量分别提升了70%和57%, 这样的增强效果已经与碳纳米管不相上下了.

Lee等人[65]在丙酮溶液中以原位法制备了FGs-WPU(水溶性聚氨酯), 透射电镜显示 FGs 在 WPU 中均匀分散, 并起到电子传导隧道的作用, 当FGs含量为 2 wt%时电导率达到 1.31×10^{-5} $S\cdot cm^{-1}$, 是纯 WPU 的10^5倍. 与简单的物理混合相比, 采用原位聚合的方法复合时, FGs上的羟基和环氧基可与单体发生反应, 石墨烯与聚合物基体间的相互作用更强, 表征显示 FGs 的引入可以增强 WPU 软段的结晶行为, 模量相对机械共混法得到很大程度的提高.

2.6　在其他领域中的应用

除了上述领域, 目前的文献报道显示FGs的应用研究已开始涉足到另外一些新的领域.

由于石墨烯非凡的电学特征以及泡利阻塞原理, 单原子层石墨烯拥有非波长依赖型的超快速饱和吸收, 这使得FGs在超快速光子器件中有很大的应用空间. Zhang 等人[66]便将 FGs 应用于锁模光纤激光器中, 他们以芘的衍生物对氧化石墨烯片进行非共价键功能化, 再与PVDF共溶于有机溶剂, 共混溶液经过处理后通过电纺制备出 FGs-PVDF 复合膜. 将这种复合膜应用为锁模掺铒光纤激光器的饱和吸收体(图 8), 在波长为 1590 nm 处的测试显示, 从激光中可获得脉冲能量为 3 nJ、脉冲宽度为 700 fs 的稳定锁模孤子脉冲, 并且发现FGs复合材料作为锁模高能光纤激光器的饱和吸收体拥有很大的损伤阈值.

在核壳结构纳米磁体研究领域内, 获得具有表面结构化学可控的纳米磁体壳层一直是研究的热点, 为防止磁体受到腐蚀和氧化的影响而消磁, 纳米磁体的壳层应具有良好的耐酸腐蚀性和耐氧化性. Herrmann等人[67]的研究以石墨烯作为纳米磁体壳层,

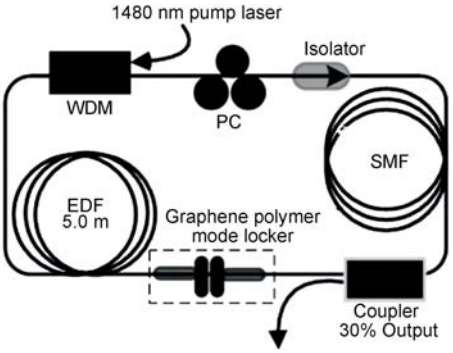

图 8　锁模高能光纤激光器结构示意图[66]

并对其进行功能化, 以实现表面结构化学可控. 他们首先用火焰喷涂法制备了石墨烯为壳层的纳米磁体, 再以硝基苯重盐对石墨烯壳层进行处理, 并用苯胺衍生物对其进行功能化, 使得石墨烯上带有丰富的氨基, 从而可以与多种分子链实现进一步的共价键功能化. 所得的纳米磁体具有强抗酸溶蚀性, 并可在高温环境下保持热稳定. FGs 的壳层还使纳米磁性粒子的水处理得以实现, 提取工艺也变得更简便, 调节FGs 表面的功能团可使纳米磁体具有生物可溶性, 使其在生物领域的应用更为广泛.

FGs 在电磁屏蔽方面也有应用, FGs有机复合材料相对于传统的金属电磁屏蔽材料拥有耐腐蚀、柔韧性好、轻便、加工工艺简单等优势. Liang等人[68]以水合肼对氧化石墨烯进行部分还原得到 FGs, 溶于丙酮溶液后加入环氧树脂和固化剂, 以原位复合法制备出 FGs/环氧树脂复合物. 应用于电磁屏蔽后, 测得这种复合物的渗阈值只有0.52 vol%; 在频率为 8.2~12.4 GHz(X波段)的范围内测试复合物的电磁屏蔽效率, 当FGs的含量为15 wt%时, 电磁屏蔽效率可达到21 dB. 研究表明这种FGs基的复合材料是一种非常有效的电磁屏蔽材料.

3　结语及展望

综上所述, 尽管自稳定存在的单层石墨烯发现以来只经历了短短几年的时间, 但关于石墨烯的研究不断取得令人振奋的进展, 特别是对石墨烯功能化的研究极大的扩展了石墨烯的应用范围, 各种新的FGs也展现出许多独特的物理化学性质, 未来势必会引来人们更多的关注.

但是实际上石墨烯功能化的方法和应用研究依

然处于起步阶段, 对石墨烯功能化的化学结构和反应机理还需要进一步的探索. FGs 在很多领域中的应用性能仍不及传统材料, 未能充分发挥出石墨烯的优异性能. 因而还需要继续开发和完善石墨烯功能化的方法和理论.

在光电材料领域中, 非共价键功能化法相对共价键功能化法对石墨烯结构和性能的破坏更小, 但得到的电导率和PCE相对碳纳米管和传统光电材料还存在差距, 今后的研究方向会尽可能除去FGs上不必要的官能团, 另外在石墨烯边缘区域进行功能化有利于提高FGs的电学性能, 利用自组装等方法可以调控FGs与其他材料的复合界面. 在传感与探测领域, 目前的研究只是个开始, 相对于对石墨烯物理性能研究的进展, 对石墨烯化学修饰的研究还有太多地方未被探索, 随着功能化方法的改进和更多具有传感和探测功能的分子或官能团的引进, 更多高性能的FGs传感探测方面的研究将会不断涌现. 在储能材料领域内, 利用自组装法对FGs复合体系的结构和尺寸进行调控, 以得到带有纳米空穴的网络结构, 这有利于离子的传导扩散, 虽然目前已有此类研究, 但扩展到与其他材料自组装复合将会获得更多进展; 另一方面, 在功能化过程中通过赋予石墨烯表面以特定的活性基团, 将起到诱导离子、增强储能效率的作用. 在催化领域中, 催化剂与作为载体的 FGs 之间的结构与催化活性的关系需要进一步的研究探讨, 近来关于FGs纳米微孔离子选择性通过的研究[69]和单层氧化石墨烯 Langmuir-Blodget组装的研究[70]给予了我们新的启示, 未来制备拥有分层可控结构的高活性FGs纳米复合催化剂将成为研究热点. 在纳米增强体领域中, 目前FGs主要的是以小尺寸形式分散于聚合物基体中的, 其优势在于即能增强分散性又能减小引入自由体积的可能, 并且还能降低了复合体系的粘度, 更易于成型加工, 未来的功能化研究如果能够解决大尺寸石墨烯在基体中分散以及界面调控的问题, 将会给复合物的电学性能和机械性能带来更大的提高.

挑战与机遇并存, 关于FGs新的研究成果依然在不断地被报道出来, 相信不久的将来, 石墨烯的功能化会推动这一新材料在更广泛的领域内得到应用, 性能也将更卓越, 工艺也将更简便.

参考文献

1 Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene. Nat Mater, 2007, 6: 183—191

2 Geim A K. Graphene: Status and prospects. Science, 2009, 324: 1530—1534

3 Rao C N R, Biswas K, Subrahmanyam K S, et al. Graphene, the new nanocarbon. J Mater Chem, 2009, 19: 2457—2469

4 Neto A H, Guinea F, Peres N M R, et al. The electronic properties of graphene. Rev Mod Phys, 2009, 81: 109—162

5 Lu X, Yu M, Huang H, et al. Tailoring graphite with the goal of achieving single sheets. Nanotechnol, 1999, 10: 269—272

6 Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. Science, 2004, 306: 666—669

7 Stoller M D, Park S, Zhu Y, et al. Graphene-based ultracapacitors. Nano Lett, 2008, 8: 3498—3502

8 Lee C G, Wei X D, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. Science, 2008, 321: 385—388

9 Steurer P, Wissert R, Thomann R, et al. Functionalized graphenes and thermoplastic nanocomposites based upon expanded graphite oxide. Macromol Rapid Commun, 2009, 30: 316—327

10 Novoselov K S, Morozov S V, Mohinddin T M G, et al. Electronic properties of graphene. Phys Stat Sol(b), 2007, 244: 4106—4111

11 Igor A L, Yanchuk, Yakov K. Dirac and normal fermions in graphite and graphene: Implications of the quantum hall effect. Phys Rev Lett, 2006, 97: 256801

12 Burghard M, Klauk H, Kern K. Carbon-based field-effect transistors for nanoelectronics. Adv Mater, 2009, 21: 2586—2600

13 Alwarappan S, Erdem A, Liu C, et al. Probing the electrochemical properties of graphene nanosheets for biosensing applications. J Phys Chem C, 2009, 113: 8853—8857

14 Guo P, Song H, Chen X. Electrochemical performance of graphene nanosheets as anode material for lithium-ion batteries. Electrochem Commun, 2009, 11: 1320—1324

15 Park S, Ruoff R S. Chemical methods for the production of graphenes. Nat Nanotech, 2009, 4: 217—224

16 Boukhvalov D W, Katsnelson M I. Chemical functionalization of graphene with defects. Nano Lett, 2008, 8: 4373—4379

17 Yang H, Shan C, Li F, et al. Covalent functionalization of polydisperse chemically-converted graphene sheets with amine-terminated ionic

liquid. Chem Commun, 2009, 26: 3880—3882
18 Wang G, Shen X, Wang B, et al. Synthesis and characterisation of hydrophilic and organophilic graphene nanosheets. Carbon, 2009, 47: 1359—1364
19 Park S G, An J, Piner R D, et al. Aqueous suspension and characterization of chemically modified graphene sheets. Chem Mater, 2008, 20: 6592—6594
20 Xu Y, Bai H, Lu G, et al. Flexible graphene films via the filtration of water-soluble noncovalent functionalized graphene sheets. J Am Chem Soc, 2008, 130: 5856—5857
21 Xu Y, Wang Y, Liang J, et al. A hybrid material of graphene and poly (3, 4-ethyldioxythiophene) with high conductivity, flexibility, and transparency. Nano Res, 2009, 2: 343—348
22 Reina A, Jia X T, Ho J, et al. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. Nano Lett, 2009, 9: 30—35
23 Dato A, Radmilovic V, Lee Z, et al. Substrate-free gas-phase synthesis of graphene sheets. Nano Lett, 2008, 8: 2012—2016
24 Wu J, Becerril H A, Bao Z, et al. Organic solar cells with solution-processed graphene transparent electrodes. Appl Phys Lett, 2008, 92: 263302
25 Wang X, Zhi L, Müllen K. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. Nano Lett, 2008, 8: 323—327
26 Wang Y, Chen X, Zhong Y, et al. Large area, continuous, few-layered graphene as anodes in organic photovoltaic devices. Appl Phys Lett, 2009, 95: 063302
27 Hong W, Xu Y, Lu G, et al. Transparent graphene/PEDOT–PSS composite films as counter electrodes of dye-sensitized solar cells. Electrochem Commun, 2008, (10): 1555—1558
28 Liu Q, Liu Z, Zhang X, et al. Polymer photovoltaic cells based on solution-processable graphene and P3HT. Adv Funct Mater, 2009, 19: 894—904
29 Liu Z, Tian J, Guo Z, et al. Enhanced optical limiting effects in porphyrincovalently functionalized single-walled carbon nanotubes. Adv Mater, 2008, 20: 511—515
30 Guo Z, Du F, Ren D M, et al. Covalently porphyrin-functionalized single-walled carbon nanotubes: A novel photoactive and optical limiting donor-acceptor nanohybrid. J Mater Chem, 2006, 16: 3021—3030
31 Liu Z, Wang Y, Zhang X, et al. Nonlinear optical properties of graphene oxide in nanosecond and picosecond regimes. Appl Phys Lett, 2009, 94: 021902
32 Liu Z, Xu Y, Zhang X, et al. Porphyrin and fullerene covalently functionalized graphene hybrid materials with large nonlinear optical properties. J Phys Chem B, 2009, 113: 9681—9686
33 Liu Y, Zhou J, Zhang X, et al. Synthesis, characterization and optical limiting property of covalently oligothiophene-functionalized graphene material. Carbon, 2009, 47: 3113—3121
34 Crevillen A G, Pumera M, Gonzalez M C, et al. The preferential electrocatalytic behaviour of graphite and multiwalled carbon nanotubes on enediol groups and their analytical implications in real domains. Analyst, 2009, 134: 657—662
35 Wang Y, Li Y, Tang L, et al. Application of graphene-modified electrode for selective detection of dopamine. Electrochem Commun, 2009, 11: 889—892
36 Lu G, Ocola L E, Chen J. Reduced graphene oxide for room-temperature gas sensors. Nanotechnol, 2009, 20: 445502
37 Ansari S, Giannelis E P. Functionalized graphene sheet-poly (vinylidene fluoride) conductive nanocomposites. J Polym Sci B-Polym Phys, 2009, 47: 888—897
38 Xu Y, Zhao L, Bai H, et al. Chemically converted graphene induced molecular flattening of 5, 10, 15, 20-tetrakis (1-methyl-4-pyridinio) porphyrin and its application for optical detection of cadmium(II) ions. J Am Chem Soc, 2009, 131: 13490—13497
39 Shan C, Yang H, Han D, et al. Water-soluble graphene covalently functionalized by biocompatible poly-L-lysine. Langmuir, 2009, 25: 12030—12033
40 Wang Z, Zhou X, Zhang J, et al. Direct electrochemical reduction of single-layer graphene oxide and subsequent functionalization with glucose oxidase. J Phys Chem C, 2009, 113: 14701—14705
41 Mohammad A R, Javad R, Zhou W, et al. Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content. ACS Nano, 2009, 3: 3884—3890
42 Stoller M D, Park S J, Zhu Y W, et al. Graphene-based ultracapacitors. Nano Lett, 2008, 8: 3498—3502
43 Yu D, Dai L. Self-assembled graphene/carbon nanotube hybrid films for supercapacitors. J Phys Chem Lett, 2010, 1: 467—470
44 Gnanaraj J S, Levi M D, Levi E, et al. Comparison between the electrochemical behavior of disordered carbons and graphite electrodes in

connection with their structure. J Electrochem Soc, 2001, 148: 525—536
45 Hu Y, Adelhelm P, Smarsly B M, et al. Synthesis of hierarchically porous carbon monoliths with highly ordered microstructure and their application in rechargeable lithium batteries with high-rate capability. Adv Funct Mater, 2007, 17: 1873—1878
46 Chen J, Minett A I, Liu Y, et al. Direct growth of flexible carbon nanotube electrodes. Advan Mater, 2008, 20: 566—570
47 Wang C, Li D, Too C O, et al. Electrochemical properties of graphene paper electrodes used in lithium batteries. Chem Mater, 2009, 21: 2604—2606
48 Winter M, Besenhard J O, Spahr M E, et al. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. Advan Mater, 1998, 10: 725—763
49 Maier J. Nanoionics: Ion transport and electrochemical storage in confined systems. Nat Mater, 2005, 4: 805—815
50 Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. Nature, 2001, 414: 359—367
51 Wang D, Choi D, Li J, et al. Self-assembled TiO_2-graphene hybrid nanostructures for enhanced Li-Ion insertion. ACS Nano, 2009, 3: 907—914
52 Wang D, Kou R, Choi D, et al. Ternary self-assembly of ordered metal oxide graphene nanocomposites for electrochemical energy storage. ACS Nano, 2010, 4: 1587—1595
53 Zhang J, Sasaki K, Sutter E, et al. Stabilization of platinum oxygen-reduction electrocatalysts using gold clusters. Science, 2007, 315: 220—222
54 Shao Y, Liu J, Wang Y, et al. Novel catalyst support materials for PEM fuel cells: Current status and future prospects. J Mater Chem, 2009, 19: 46—59
55 Kou R, Shao Y, Wang D, et al. Enhanced activity and stability of Pt catalysts on functionalized graphene sheets for electrocatalytic oxygen reduction. Electrochem Commun, 2009, 11: 954—957
56 Yoo E J, Okata T, Akita T, et al. Enhanced electrocatalytic activity of Pt subnanoclusters on graphene nanosheet surface. Nano Lett, 2009, 9: 2255—2259
57 Scheuermann G M, Rumi L, Steurer P, et al. Palladium nanoparticles on graphite oxide and its functionalized graphene derivatives as highly active catalysts for the Suzuki-Miyaura coupling reaction. J Am Chem Soc, 2009, 131: 8262—8270
58 Liu H, Gao J, Xue M, et al. Processing of graphene for electrochemical application: Noncovalently functionalize graphene sheets with water-soluble electroactive methylene green. Langmuir, 2009, 25: 12006—12010
59 Li F, Yang H, Shan C, et al. The synthesis of perylene-coated graphene sheets decorated with Au nanoparticles and its electrocatalysis toward oxygen reduction. J Mater Chem, 2009, 19: 4022—4025
60 Young S, Jae R Y. Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites. Carbon, 2005, 43: 1378—1385
61 Jonathan N C, Martin C, Rowan B, et al. High-performance nanotube-reinforced plastics: Understanding the mechanism of strength increase. Adv Funct Mater, 2004, 14: 791—798
62 Ramanathan T, Abdala A A, Stankovich S, et al. Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites. Nat Nanotech, 2008, 3: 327—331
63 Yang H, Li F, Shan C, et al. Covalent functionalization of chemically converted graphene sheets via silane and its reinforcement. J Mater Chem, 2009, 19: 4632—4638
64 Fang M, Wang K, Lu H, et al. Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites. J Mater Chem, 2009, 19: 7098—7105
65 Lee Y R, Raghu A V, Jeong H M, et al. Properties of waterborne polyurethane/functionalized graphene sheet nanocomposites prepared by an in situ method. Macromol Chem Phys, 2009, 210: 1247—1254
66 Zhang H, Bao Q, Tang D, et al. Large energy soliton erbium-doped fiber laser with a graphene-polymer composite mode locker. Appl Phys Lett, 2009, 95: 141103
67 Herrmann I K, Grass R N, Mazunin D, et al. Synthesis and covalent surface functionalization of nonoxidic iron core-shell nanomagnets. Chem Mater, 2009, 21: 3275—3281
68 Liang J, Wang Y, Huang Y, et al. Electromagnetic interference shielding of graphene/epoxy composites. Carbon, 2009, 47: 922—925
69 Sint K, Wang B, Kral P. Selective ion passage through functionalized graphene nanopores. J Am Chem Soc, 2008, 130: 16448—16449
70 Cote L J, Kim F, Huang J. Langmuir-Blodgett assembly of graphite oxide single layers. J Am Chem Soc, 2009, 131: 1043—1049