



基于离子液体的石墨烯及其复合物制备的研究进展

杨胜凯, 王春风, 张松娜, 卓克垒*

河南师范大学化学化工学院, 绿色化学介质与反应教育部重点实验室, 精细化学品绿色制造河南省协同创新中心, 新乡 453007

*通讯作者, E-mail: klzhuo@263.net

收稿日期: 2016-06-07; 接受日期: 2016-08-17; 网络版发表日期: 2016-11-29

国家自然科学基金(编号:21173070, 21303044, 21573058)资助项目

摘要 石墨烯需求量日益增加, 有关其制备方法的研究已有大量文献报道. 咪唑类离子液体与石墨烯间的特殊作用, 使得离子液体参与制备石墨烯成为很有潜力的方法. 本文对离子液体参与石墨烯及其复合物制备的研究进展进行了综述. 在论述了制备机理的基础上, 系统总结了离子液体参与的各种制备方法, 评判了各种方法的优缺点, 重点关注了离子液体在其中所起的作用, 指出了最有潜力的离子液体应具备的结构特点, 对开发基于离子液体的石墨烯及其复合物制备方法的研究具有一定的指导作用.

关键词 石墨烯, 复合物, 离子液体, 制备, 机理

1 引言

石墨烯(G)是碳原子以六边形蜂窝状连接在一起构成的二维晶体材料. 2004 年, 英国 Manchester 大学的科学家 Novoselov 等^[1]在实验室中, 用胶带法制备出石墨烯. 它的厚度只有一个碳原子, 离域大 π 键贯穿整个石墨烯. 特殊的结构使其具有许多独特的性能, 如强度高、柔韧性好(杨氏模量 ~ 1 TPa)^[2]、电导率高($5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, 超过铜的 10 倍)^[3]、几乎完全透明(只吸收 2.3% 的光)^[4]、比表面积大 ($2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)^[5]、载流子迁移率高(常温下为 $10000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^[6]. 因此, 石墨烯被称为“黑金”, 是“新材料之王”.

目前石墨烯的应用主要集中在以下几个领域.

用于制作传感器: 用石墨烯及其衍生物制备的传感器具有体积小、比表面积大、灵敏度高、响应时间短、电子传递快、易于固定蛋白质并保持其活性的特点^[7]; 作为极好的透明导电材料, 替代目前广泛使用的触摸材料氧化铟锡 (ITO)^[8]; 用于制备高储能密度的超级电容器^[9], 其光电转换效率高的特点使其有望取代太阳能电池中的铂; 硅的理想替代材料: 可用于制备石墨烯半导体器件, 如制备 N 型石墨烯半导体、场效应晶体管等^[10]. 随着研究的深入, 石墨烯的应用必将拓展到更多领域.

基于此, 石墨烯的制备已经成为众多研究人员关注的课题, 尤其是如何采用更廉价、更绿色的方法大规模制备无缺陷的单层石墨烯. 目前, 石墨烯的制

引用格式: 杨胜凯, 王春风, 张松娜, 卓克垒. 基于离子液体的石墨烯及其复合物制备的研究进展. 中国科学: 化学, 2016, 46: 1277–1291
Yang S, Wang C, Zhang S, Zhuo K. Research progress in preparation of graphene and its composites based on ionic liquids. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 1277–1291, doi: 10.1360/N032016-00125

备主要有“自下而上(bottom-up)”的合成法和“自上而下(top-down)”的剥离法。合成法主要是采用适当碳源, 高温下合成单层石墨烯, 如气相沉积法(CVD法)、SiC 外延生长法等。这些方法制备的石墨烯质量较高, 表面大小可调, 但成本较高, 难以实现大规模生产^[11]。剥离法采用具有石墨结构的天然石墨进行剥离, 制备单层或多层石墨烯。主要有化学剥离法(如氧化还原法)、物理剥离法(如液相剥离法)等。自上而下的剥离法适于大规模工业生产。氧化石墨烯还原中, 不能完全还原其中的氧, 产物性能受到影响。液相剥离法得到的石墨烯层数较多、浓度小^[12]。比较而言, 液相剥离石墨制备石墨烯, 是较有潜力成为工业化生产的方法。

另外, 由于石墨烯应用的多样化, 且单独存在的石墨烯易团聚, 目前的液相剥离制备的目的并不限于制备单一石墨烯, 而是在剥离过程中, 被剥离的石墨烯通过与其他组分的相互作用, 直接制备石墨烯的各种复合材料。

目前, 液相剥离法中, 使用的液相物质可分为 3 类^[12]: (1) 有机溶剂体系, 如 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺(DMF)等高沸点有机溶剂, 丙酮、氯仿、乙腈等低沸点有机溶剂, 以及乙醇-NMP、二氯乙烷-乙醇、甲苯-油胺等混合溶剂。也有在溶剂中加入助剂的, 如 NaOH、有机盐(柠檬酸钠、酒石酸钠等)。(2) 水/表面活性剂体系。例如, 胆酸钠(SC)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、多环芳烃(PAHs)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、牛黄脱氧胆酸钠(STC)等。(3) 离子液体(IL)体系, 在剥离过程中, 需要有外加能量介入。外加能量的方法主要有超声、电场、微波、紊流等。

液相剥离法目前存在的主要问题是剥离效率低、剥离后所得的石墨烯浓度低、与溶剂难以分离、石墨烯层数单层率少等。这就导致了制备过程中溶剂消耗量大、能耗大、剥离产物质量不高、环境污染等问题。在上述 3 类液相剥离体系中, 由于离子液体的不挥发性、可设计性、阳离子和石墨烯表面能形成 π - π 相互作用, 因此离子液体有望成为最有潜力的剥离剂^[12]。

关于离子液体参与制备石墨烯及其复合物方面已有相关综述报道。2013 年, Du 等^[12]对离子液体液相剥离进行了总结, 这篇综述主要侧重于以石墨为起点, 液相剥离制备石墨烯的研究, 离子液体只是液相之一, 且着重介绍溶剂剥离的适用性。2015 年,

Ravula 等^[13]对离子液体参与剥离制备石墨烯二维材料及类石墨烯无机物进行了综述, 其主要以制备过程的机理为重点进行评述。

本文就离子液体参与的石墨烯及其复合物制备的研究进展进行综述, 以离子液体在石墨剥离和复合物制备过程中的作用为评述重点, 并对其发展趋势进行展望, 以期对离子液体参与的石墨烯及其复合物的制备及性能研究提供参考。

2 制备方法的分类及理论

石墨烯及其复合物制备过程中, 由于原料不同、制备手段不同、且产品各异, 故对制备方法的分类不尽相同。本文以制备产物进行分类, 将制备方法分成以石墨烯为制备目的和以石墨烯复合物为制备目的两大类, 以此分类进行评述, 同时重点关注离子液体在制备中的作用。

机理是基于实验事实演绎出来的过程细节。正确认识机理, 是指导我们设计实验方案的关键。石墨烯及其复合物制备中涉及的机理主要是关于石墨剥离的机理及复合物制备中的复合机理。

石墨是由数目巨大的石墨烯堆叠形成的层状结构的晶体, 层间作用力主要是 π - π 相互作用的范德华力, 层间距只有 0.34 nm^[14]。范德华力 F 与层间距 r 之间的关系 $F \propto 1/r^6$, 故增大层间距是剥离过程主要考虑的问题。当层间距超过 5 Å 时, 范德华作用力可近似看做零^[15]。液相介入剥离石墨, 就是使液相分子插层进入石墨烯层间, 扩大层间距超过 5 Å, 从而实现完全剥离。

石墨烯间距变小或卷曲则会导致石墨烯片部分或全部重新堆叠, 故剥离后的石墨烯要分散于液体分散剂中, 且分散剂与石墨烯片间的相互作用能够平衡石墨烯片层间的相互作用, 才会避免团聚。为了表征这一点, Coleman 等^[16]提出了一个混合焓理论, 该模型关联了二者的混合焓与各自表面能之间的关系。

$$\frac{\Delta H_{\text{mix}}}{V_{\text{mix}}} \approx \frac{2}{T_{\text{NS}}} (\sqrt{E_{\text{s,s}}} - \sqrt{E_{\text{s,G}}})^2 \phi_{\text{G}}$$

其中, ΔH_{mix} 是混合前后的焓变, V_{mix} 是混合物的体积, T_{NS} 是剥离后得到的石墨烯厚度, $E_{\text{s,s}}$ 和 $E_{\text{s,G}}$ 分别为溶剂和石墨烯的表面能, ϕ_{G} 是溶解的石墨烯的体积分数。从该式可以看出, 欲使混合焓 ΔH_{mix} 最小, 则必

须使溶剂与石墨烯间的表面能(或表面张力)尽可能接近. 石墨烯的表面张力在 40 mN m^{-1} 左右, 故良好的剥离分散溶剂的表面张力也应接近此值, 不符合该条件的溶剂, 剥离分散效果一定不好. 但表面张力在 40 mN m^{-1} 左右的溶剂, 剥离效果未必一定好, 这就涉及剥离机理.

根据现有文献, 对于离子液体, 其表面张力都约在 40 mN m^{-1} , 但其分子个头较大, 不能直接插入石墨片层间, 所以剥离过程中, 必须先有小分子先行插入, 扩大层间距后, 大个头的离子液体才能顺利插入层间^[17]. 而小分子能够顺利插入的先决条件是必须使石墨片边缘弯折、变形或破碎, 露出石墨片侧边层, 小分子才能插入^[17]. 石墨烯片边缘弯折、变形、破碎的实现, 需要有外加能量辅助, 如超声、研磨、电场、微波、紊流等. 外加能量同时也可以平衡片层间作用能, 并起到稳定石墨烯的作用^[17].

关于离子液体剥离能力的预测, Chaban 等^[18]提出了一个通用的方法, 该方法可以预测离子液体作为剥离剂剥离石墨是否适合. 他们提出采用剥离自由能(G_{exf})表述该剥离过程, 而 G_{exf} 和层间距密切相关, 反映了剥离过程中的能耗大小. G_{exf} 越小, 越适合做剥离剂. G_{exf} 考虑了阴阳离子相互作用强度、热运动效应、溶剂与石墨烯的亲合力等因素. G_{exf} 可以与剥离平衡常数(K_{exf})相关联, $K_{\text{exf}} = \exp(-G_{\text{exf}}/RT)$, 理想情况下, 用 K_{exf} 可以计算出剥离后的石墨烯浓度. 如果石墨烯层间势能(PMF)随相邻片层质量中心间距增加而减小, 那么会发生自动剥离过程. 但由于大分子不会在小分子内均匀分布(熵因素), 这种情况不大可能发生.

Elbourne 等^[19]采用原位延时振幅调控原子力显微镜(AM-AFM)对 7 种离子液体对高取向热解石墨(HOPG)的自动剥离过程进行了记录, 结果表明, [EMIm]TFMS 和 [EMIm]Ac 两种离子液体在常温下有自动剥离能力. 根据实验现象, 作者认为, 剥离过程是热激活, 且遵循阿伦尼乌斯规则, 即过程需要活化能, 且该活化能与石墨层间作用能相当. 同时指出, 离子液体的尺寸和电荷起到了关键作用. 剥离过程的机理如图 1 所示.

以石墨烯复合物为制备目的, 可以直接从石墨得到复合物, 无须经过先制备石墨烯的过程. 其制备过程分为两个阶段, 一是插层阶段, 另一个是复合阶

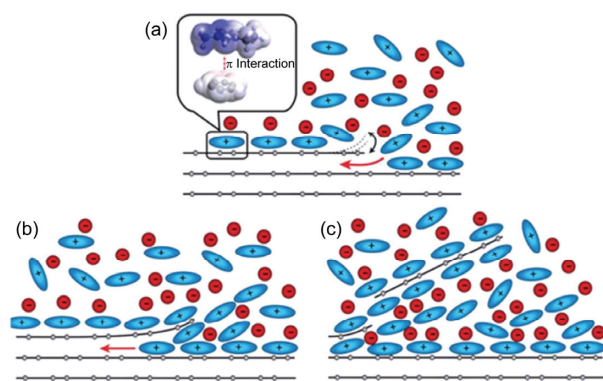


图 1 两种离子液体[EMIm]TFMS 和[EMIm]Ac 存在下的自动剥离机理图^[19] (网络版彩图)

段. 插层阶段的机理与剥离机理类似, 但只要插层组分插入层间即可形成复合物, 不需要完全剥离, 故插层比剥离难度小. 所以, 可以用剥离机理来指导插层阶段的实验设计. 复合阶段的机理, 由于复合手段各异, 其复合机理各不相同, 其具体机理会在具体评述中提及.

以石墨为起点, 离子液体介入剥离石墨烯的理论发展还不成熟, 还不足以指导剥离过程中离子液体设计和实验条件的选择. 目前迫切需要提供大量实验事实以完善剥离机理用以指导实践.

3 制备方法概述

制备方法根据制备目的的不同可以分为制备石墨烯碳纳米材料和石墨烯复合材料. 制备石墨烯纳米材料, 可根据制备过程中所用的外加能量的形式, 具体分为超声研磨法、热剥离法、电化学法和微波法等. 制备石墨烯复合材料的方法, 根据产物中离子液体与石墨烯或第三组分间的相互作用, 可分为以共价键方式结合的复合材料和以非共价键方式结合的复合材料. 此外, 随着制备方法的扩展, 有关类石墨烯无机材料的剥离研究也有了一定进展, 除了上述两种制备方法外, 本文也将对类石墨烯物质的制备方法进行评述.

3.1 制备石墨烯纳米材料

以天然石墨为原料, 大规模制备低成本、高质量、环境友好的石墨烯, 是工业化的要求, 也是科学研究的目的之一. 克服石墨层间范德华力, 扩大层间

距, 才能完成剥离. 根据热力学第二定律, 剥离产物的 Gibbs 自由能越小, 过程越易进行. 剥离石墨的过程的焓变很小, 于是影响自由能的因素主要是熵因素. 升高温度或输入外加能量, 有利于过程的熵增, 进而有利于剥离. 目前为止, 输入外加能量形式主要有超声、研磨、电场、微波、紊流等.

离子液体在石墨剥离中, 利用其与石墨烯片层表面的特殊相互作用, 可以插入石墨层间, 扩大层间距, 进而完成剥离. 剥离的石墨烯有团聚的趋势, 故在整个制备过程中, 离子液体主要起剥离和分散作用^[17], 这两个作用是相辅相成的, 好的剥离剂, 必是好的分散剂.

3.1.1 超声研磨法

超声会产生空化现象, 在液相内部产生极大的压力梯度, 进而产生周期性的剪切应力. 强烈冲击石墨, 使其侧边疲劳并产生缺陷, 有利于剥离过程的顺利进行^[13]. 研磨过程提供的剪切应力, 克服石墨层间作用力, 使层间发生滑移, 达到剥离目的^[13]. 超声研磨法会导致石墨片层破碎, 且得到的石墨烯片单层率低, 从而影响产品性能.

2010 年, Wang 等^[20]最早采用超声进行剥离. 在离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑双(三氟甲磺酰基)亚胺盐 $[C_4MIm]Tf_2N$ 中直接剥离天然石墨片, 最高可以得到浓度为 0.95 mg mL^{-1} 的悬浮液. 该悬浮液经离心干燥后获得的石墨烯片, 其层数小于 5, 且缺陷很小. 所得悬浮液比较稳定, 其原因在于离子液体阳离子与石墨烯间的非共价键相互作用, 阻止了石墨烯片的重新团聚. 随后, Nuvoli 等^[21]采用离子液体 1-己基-3-甲基六氟磷酸盐 $[C_6MIm]PF_6$, 超声 24 h, 离心分出未剥离的石墨后, 制得最高浓度为 5.33 mg mL^{-1} 的石墨烯溶液.

Shang 等^[22]采用研钵和杵研磨少量离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟硼酸盐 $[C_4MIm]PF_6$ 存在下的天然石墨, 形成凝胶, 然后加入二甲基甲酰胺和丙酮后离心, 除去离子液体, 干燥后即得石墨烯. 通过控制研磨时间和离子液体的量可获得直径在 9~29 nm、厚度在 1~16 nm 不等的石墨烯纳米薄片, 且增加研磨时间或减少离子液体用量均会导致石墨烯量子点生成.

采用超声或研磨手段, 离子液体直接剥离制备石墨烯的优点是成本低、操作简单, 缺点是制备的石墨烯片会破碎, 侧向尺度小, 单层率较低.

3.1.2 热剥离法

加热可以平衡石墨烯片层间作用能, 进而有利于剥离的顺利进行.

2012 年, Safavi 等^[23]发现, 达到或超过 12 个碳阳离子烷基链, 随着链长增加, 离子液体会转变为近晶或液晶态. 他们使用晶态离子液体(ILC) 1,1'-双十二-4,4'-联吡啶双(三氟甲磺酰基)亚胺盐剥离制备石墨烯片. 该离子液体室温下为液晶相, 直到 356°C 依然稳定. 石墨晶态离子液体复合物在氩气气氛下放置于管式加热炉中, 随着温度升高到 356°C , 离子液体黏度降低, 容易插入石墨烯层间, 但并未导致剥离. 增加温度至 700°C , 会导致离子液体解离产生气体, 气体的存在有助于石墨的剥离. 石墨-离子液体晶体比例在 30/70 (w/w) 时石墨会得到最大程度的剥离. 该方法虽然有潜力大规模应用于生产, 但气体的产生会导致石墨烯缺陷的生成. 剥离过程如图 2 所示.

Chabal 等^[24]分别采用 3 种铵基离子液体(*N*-甲基-*N,N,N*-三(2-羟乙基)碘化铵盐、*N*-甲基-*N,N,N*-三(2-羟乙基)甲烷磺酸铵盐和 *N,N,N*-三丁基-*N*-辛胺甲烷磺酸铵盐)作插层剂, 剥离氧化石墨. 经离心、搅拌和超声后, 在 $500\sim 900^\circ\text{C}$ 下还原, 得到还原的氧化石墨烯(RGO)纳米片. 其中, *N,N,N*-三丁基-*N*-辛胺甲烷磺酸铵离子液体有最好的膨胀和剥离性能, 因为相对于另外两个离子液体, 它缺少与氧化石墨烯(GO)形成共价键的基团. 该结果表明, 弹性烷基碳链更有助于形成有效的插层机制. 插层离子液体改变了复合物分解温度, 导致 IL 可以稳定地存在于石墨烯层间, IL 的存在有助于复合物在更高退火温度下不分解, 从而阻止了氢负离子转移导致的结构缺陷, 同时有利于 GO 中氧的有效脱除.

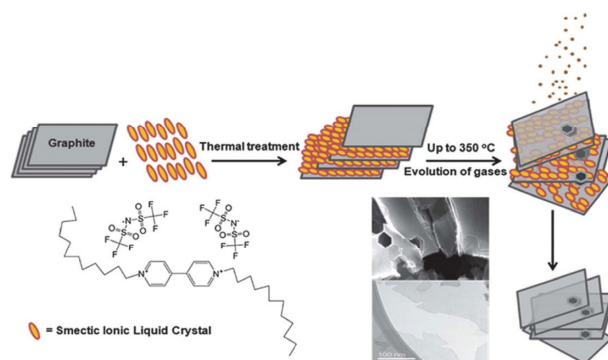


图 2 石墨烯纳米片合成过程示意图^[23] (网络版彩图)

Jin 等^[25]在惰性气氛下, 将各种重氮盐、离子液体(1-辛基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 $[\text{C}_8\text{Mim}]\text{BF}_4$ 或己基吡啶四氟硼酸盐 $[\text{C}_6\text{pyr}]\text{BF}_4$)和 K_2CO_3 的混合物, 迅速加热 GO 至 1000°C , 然后研磨, 用水冲洗除去离子液体、盐、碱, 干燥, 即得到小于 10 层、含氧量小于 3% 的热转化石墨烯(TCG). 得到了 14 个重氮盐功能化的石墨烯片, 但其在二甲基甲酰胺(DMF)中的最高浓度仅有 0.02 mg mL^{-1} .

加热剥离石墨, 温度较高, 条件较苛刻, 离子液体在剥离过程中与高温下产生的气体小分子一起作为插层剂进入石墨层间实现剥离, 但气体小分子的存在会导致石墨烯有缺陷. 带有不同烷基侧链的离子液体剥离效果差别较大.

3.1.3 电化学法

以离子液体或含有离子液体的混合液为电解液, 在电场条件下, 离子液体的阴阳离子会迁移到作为正负极的石墨棒表面. 由于电场力会平衡石墨层间作用力, 故在正负极均会产生石墨棒的剥离现象. 该法的优点是一步即可得到产品、容易操控、适于大规模生产, 得到的石墨烯片侧向尺度从纳米到微米不等, 且不会在石墨烯表面引入大量缺陷, 但有时会伴有氧化还原反应发生, 从而对剥离产生影响.

2008 年, Liu 等^[26]分别采用 4 种离子液体 $[\text{C}_8\text{Mim}]\text{PF}_6$ 、 $[\text{C}_8\text{Mim}]\text{BF}_4$ 、 $[\text{C}_8\text{Mim}]\text{Cl}$ 、 $[\text{C}_4\text{Mim}]\text{PF}_6$ 和水的混合液作为电解质, 石墨棒为正负电极, 在 15 V 电压下电解, 有黑色离子液体功能化的石墨烯沉淀生成. 功能化的石墨烯厚度为 1.1 nm, 可溶于 DMF 等极性非质子溶剂. 他们认为功能化的机理为: 离子液体阳离子在阴极被还原, 在离子液体咪唑阳离子 C2 位置形成自由基, 该自由基与石墨烯片表面 π 键电子相结合. 但该机理被随后的工作所质疑^[27]. Lu 等^[27]重复了 Liu 等^[26]的实验, 发现离子液体中水含量极大地影响了产物的形貌和类型. 水含量超过 10% 时, 会生成碳纳米颗粒, 而含量低于 10% 时, 则生成碳纳米带到碳纳米片的一系列碳纳米材料. 而离子液体修饰的石墨烯只在阳极生成, 与 Liu 等^[26]的报道不符. Lu 等^[27]对该过程提出了 3 阶段机理: 电化学氧化、插层膨胀及石墨电极的剥离, 如图 3 所示. 他们还采用纯 $[\text{C}_4\text{Mim}]\text{BF}_4$ 在无水也无溶解氧条件下电化学剥离石墨棒, 电解质形成巴克胶, 主要由离子液体功能化的石墨烯和碳纳米颗粒构成. 离心分离后,

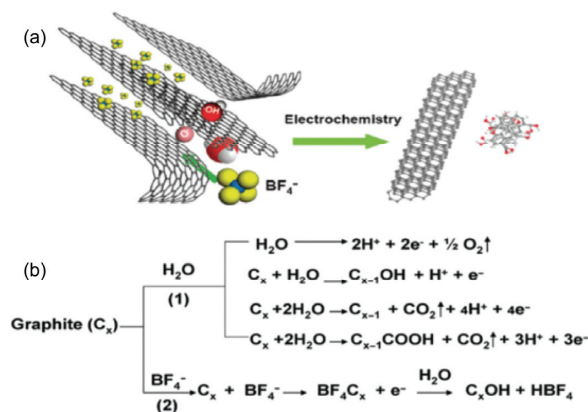


图 3 (a) 剥离过程机理图, 羟基和氧自由基攻击石墨烯侧边, 有利于离子液体阴离子 $[\text{BF}_4]^-$ 的顺利插入, 膨胀石墨的氧化剥离会产生石墨烯纳米带; (b) 水的阳极氧化反应和 $[\text{BF}_4]^-$ 的插层过程中产生的相互作用^[27] (网络版彩图)

上清液中的可溶物主要是碳纳米带和碳纳米颗粒.

Singh 等^[28]采用三电极体系(两个铂电极和一个石墨铅笔材料制备的电极), 以离子液体三乙基磺酸双(三氟甲磺酰基)亚胺盐 $[\text{S222}]\text{Tf}_2\text{N}$ 为电解液, 在 16 V 下电解, 石墨铅笔材料构成的阳极会被剥离, 形成黑色沉淀物, 这是典型的巴克胶, 与 Liu 等^[26]以纯离子液体剥离得到的结果类似.

Zeng 等^[29]采用原子力显微镜监测两类离子液体电化学剥离 HOPG 的形貌变化. 其中, 酸性离子液体 $[\text{C}_4\text{Mim}]\text{HSO}_4$ 中的阴离子 HSO_4^- 电荷诱导会导致更大的石墨片层的膨胀, 但仍然是可逆膨胀. 电压增加到超过 0.8 V 会导致石墨烯片侧边的解离, 生成碳纳米颗粒.

Wei 等^[30]以离子液体 $[\text{C}_4\text{Mim}]\text{BF}_4$ 、水和锂盐混合物为电解液, 剥离石墨棒产生的石墨烯片层的比容量高达 750 mA h g^{-1} , 而采用石墨的传统电池中, 石墨的比容量只有 200 mA h g^{-1} .

Najafabadi 等^[31]在单室(无膜)微生物燃料电池中, 以高纯等模石墨棒做正负极, 以 0.1 M 丁基三甲胺四氟硼酸盐 $[\text{N1114}]\text{BF}_4$ 离子液体的乙腈溶液为电解质, 外加 15 V 电压, 微生物降解有机物质过程产生的电子经过阳极和外电路传送到阴极, 而氧在 MnO_x 催化下在阴极还原为水. 该过程如图 4 所示. 该过程中, 离子液体的存在增强了微生物电池的电流, 阳极石墨被剥离为石墨烯纳米片, 从而使电池的最大功率密度比碳布电极增大 3 倍, 比炭黑电极增大 0.9 倍, 是目前所有采用石墨烯的微生物燃料电池中最大的.

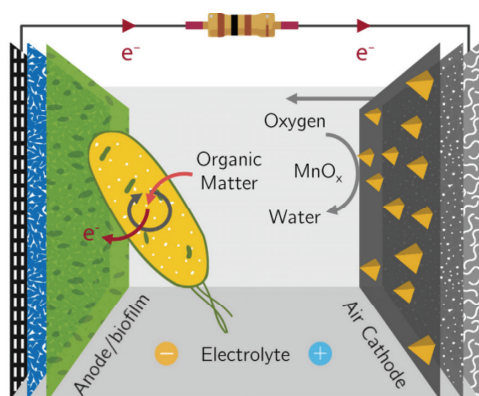


图4 单室微生物燃料电池中，生物膜在石墨烯基阴极上的生长和在空气阳极上由 MnO_x 催化的氧化还原过程机理图^[31] (网络版彩图)

Chakrabarti 等^[32]为了探索绿色的石墨烯剥离方法，以 10 种低共熔溶剂(也被称作新型离子液体，DES)分别与离子液体 1-丁基-1-甲基吡咯烷双(三氟甲基磺酰)亚胺盐([BMPyr][Tf_2N])和乙腈构成的混合溶液为电解质，电化学剥离阳极石墨棒。结果表明， $\text{ZnNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与尿素构成的低共熔溶剂，剥离制备石墨烯的收率最高，达到 48.7%，所得石墨烯质量最好。

孙文坡^[33]比较了 3 种低共熔溶剂(氯化锌-尿素、氯化胆碱-尿素、氯化胆碱-丙三醇)对石墨的剥离效果，指出氯化胆碱-丙三醇低共熔溶剂效果较优，其层数较少的石墨烯产率为 12.7%。

Najafabadi 等^[34]为制备石墨烯微米片，采用等模高纯石墨棒为正负极，陶瓷材料做隔膜，以[N1114] BF_4 的乙腈溶液为阳极电解液，以 1-丁基-1-甲基吡咯烷双(三氟甲磺酰基)亚胺盐[BMPyr] Tf_2N 的乙腈溶液为阴极电解液，恒定电压下电解，可得到比单电极高 3 倍产率(两个电极共高出 6 倍)的石墨烯微米片。两极得到的石墨烯层数均小于 5，阴极得到的均为石墨烯片，而阳极除了得到石墨烯片外，还有痕量的纳米颗粒、纳米管和更大卷曲片层的生成。

电化学剥离过程中会可控生成尺寸均一的和形貌相同的石墨烯片，且其比容量会增强，所制得的石墨烯材料适合用作电池材料。

3.1.4 微波法

石墨和离子液体均可以吸收微波，因而微波可以作为外加能量辅助剥离制备石墨烯。石墨在微波作用下，其层边缘会变形，层间距瞬间变大，有利于

插层过程进行。离子液体在微波作用下，其动能会升高，通过与石墨碰撞将能量传给石墨片层，从而有利于剥离进行。微波法的优点是在低功率微波作用下，石墨烯片层不会破碎，剥离得到的石墨烯片侧向尺度很大程度上保持了原料尺寸。

Hao 等^[35]采用微波辅助的离子热方法还原溶解于离子液体 $[\text{C}_4\text{MIm}]\text{BF}_4$ 中的 GO。将 GO 溶解于离子液体 $[\text{C}_4\text{MIm}]\text{BF}_4$ 中形成胶体分散体系，微波加热后得到黑色沉淀，分离、干燥后得到 RGO，称为热处理 RGO (T-RGO)。在该过程中，离子液体 $[\text{C}_4\text{MIm}]\text{BF}_4$ 起到预剥离作用，进而在低得多的温度(200℃)下就会发生 GO 的还原。所制备的 T-RGOs 有相对高的碳氧比，与原料石墨相比，其电导率增加 4 个数量级。这是一个有潜力的经济绿色石墨烯制备方法。与 Hao 等^[35]的微波还原法类似，Kim 等^[36]在离子液体 $[\text{C}_2\text{MIm}]\text{Tf}_2\text{N}$ 存在下，采用微波法还原 GO，在 15 s 内得到 RGO，该 RGO 材料用于制备电极，有良好的电学性能。在上述两个过程中，离子液体主要起辅助还原的作用。由于离子液体的存在，使脱氧还原反应在较低温度下即可进行。

Yu 等^[37]将膨胀石墨与离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑过硫酸盐 $[\text{C}_4\text{MIm}]\text{S}_2\text{O}_8$ 混合，在微波条件下，剥离制备石墨烯片。该石墨烯片质量好、氧化程度低、缺陷少、侧向尺度大且收率高。在剥离过程中，阴离子先氧化石墨片层边缘，从而使层间距增加，然后阳离子得以顺利进入石墨烯层间实现插层，进而导致完全剥离。

Raccichini 等^[38]采用膨胀石墨在空气中经由微波反应器迅速加热后再冷却，得到膨胀石墨，分散于离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐 $[\text{C}_2\text{MIm}]\text{Ac}$ 中制成 1 wt% 的分散液。通过超声、微波处理后得到石墨烯。离子液体在其中主要起剥离作用。该法所用离子液体不含卤素，不会在微波下分解产生毒物和危险废弃物。微波和超声的结合使用，有利于简单的大规模工业化生产。所制备的石墨烯产品为多层，具有晶体性质，可用于锂电池阳极活性材料。与用于锂电池的普通石墨相比，具有高的库仑效率和比电容保持率。该多层石墨烯材料在高或低的比电流下均能以优异的性能长期循环使用，且在低温下优于石墨材料。

Aida 等^[17]采用寡聚双阳或多阳咪唑六氟磷酸盐离子液体在微波作用下剥离石墨制备石墨烯。剥离时间为 30 min，剥离过程体系温度达到 170℃。得到

的石墨烯片层以高浓度(100 mg mL^{-1})分散于离子液体中, 分别用三氯乙醇、二甲基亚砷(DMSO)和丙酮依次冲洗, 减压干燥即可得到石墨烯产品, 该设计过程得到的石墨烯片层单层率达到 95%, 石墨烯收率达到 93%, 二者均为目前公开报道的最高值. 剥离条件及分离方法如图 5(a)所示, 所用离子液体结构如图 5(b)所示.

文献[17]的剥离机理总结如下: 微波下, 阴离子 PF_6^- 解离生成的小分子 HF 首先大量插入石墨层间, 层间距加大, 然后大的离子液体分子插入, 层间距进一步加大, 完成剥离. 其中, HF 分子插入过程是速控步, 其原因可能是起始阶段层间距较小, 层间作用力大, 插入困难, 需要较多能量. 离子液体和石墨片层均可以吸收微波使石墨片层发生振动, 而频繁的振动会使离子液体容易从石墨片表面脱落, 但此处所用的离子液体有双或多个咪唑环, 每次振动可能会使一个咪唑环脱落, 但同时导致两个或多个咪唑环脱落的几率则很小, 故单咪唑环离子液体剥离效率很低, 而两个或多个咪唑环剥离效率却相当高. 由上所述剥离过程的关键是小分子 HF 的产生和两个或多个咪唑环的离子液体的存在.

低功率微波下用离子液体剥离石墨的优点是得到的石墨烯片层完整无缺陷, 破碎少, 但剥离后得到的石墨烯与离子液体的分离相对较难. 今后研究的努力方向是根据剥离机理, 设计更为廉价的离子液体, 使其在更缓和的条件下进行剥离, 大规模制备完整且无缺陷的单层石墨烯. 根据文献综合分析, 混合

离子液体, 质子型离子液体是值得进一步研究的剥离体系.

3.2 制备石墨烯功能化复合材料

石墨烯的应用是基于石墨烯的独特性质. 石墨烯与其他材料复合会增强某种性能或产生新的性能. 在石墨烯-离子液体复合材料中, 许多研究工作是基于功能化复合材料为制备目的, 石墨烯与离子液体之间的复合即是如此. 离子液体的作用有两种情况, 只用于剥离、不参与形成功能化复合材料和起剥离作用的同时参与形成功能化复合材料. 离子液体与石墨烯片的复合分两种情况, 以共价键结合和以非共价键结合.

以共价键结合而成功能化材料, 石墨烯本身性质可能会发生改变, 或提升或降低材料的某种性能. 这类材料的制备原料可以为石墨、石墨烯或氧化石墨烯. 以石墨为原料进行制备时, 石墨的剥离过程与离子液体复合过程或交替进行, 或同时进行, 两个过程会互相影响, 有时会互相促进, 协同作用完成剥离和复合.

3.2.1 以共价键方式结合的功能化复合材料

以共价键结合, 得到的功能材料比较稳定, 但性能可能会受到影响. 对离子液体而言, 参与共价键合的, 可能为阴离子或阳离子, 而与之相对应的阳离子或阴离子, 也可能有其他作用, 如起氧化或剥离作用等.

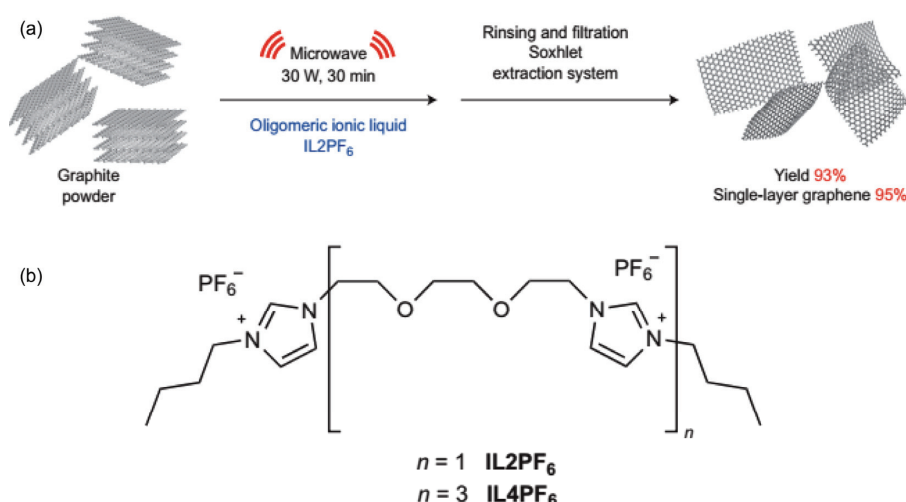


图 5 离子液体中微波辅助剥离石墨. (a) 实验过程图示; (b) 用于剥离的离子液体的化学结构^[17] (网络版彩图)

尽管石墨烯的主体部分由稳定的六元环构成,但其边缘或缺陷部位具有较高的反应活性,可以利用多种化学反应在该部位形成共价键.通过对石墨烯功能化,不仅可以提高其溶解性,而且可以赋予石墨烯新的性质,使其在聚合物复合材料、光电功能材料与器件以及生物医药等领域有很好的应用前景.

Yang 等^[39]报道了一种化学转化石墨烯片分散到聚合物中的方法.使用氨端基离子液体 1-(3-胺丙基)-3-甲基咪唑溴盐($[\text{NH}_2\text{C}_3\text{MIm}]\text{Br}$)的亲核开环反应,对氧化石墨烯进行功能化.离子液体嫁接到 GO 片上,增加了静电斥力,增大了 GO 层间距(从 9.6 到 14.9 Å),从而增加了稳定性和分散性.稳定性的改善有利于其在电化学中的应用.

Bhunia 等^[40]报道了一种材料不会挥发的记忆装置,该装置的材料是离子液体 $[\text{NH}_2\text{C}_3\text{MIm}]\text{Br}$,以共价键的形式与 RGO 结合后,均匀分散于极性有机溶剂中.使用该溶液可进行循环多次的“写-读-擦除-读”的过程,其开关状态的保留时间超过 1000 s.记忆功能的改善源于离子液体附着在 RGO 上的缘故,同时避免了电子短路和离子泄漏.

Fan 等^[41]分别以 3 个离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐($[\text{C}_4\text{MIm}]\text{BF}_4$)、1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐($[\text{C}_4\text{MIm}]\text{BF}_6$)和 1-己基-3-甲基咪唑双(三氟甲磺酰基)酰亚胺盐($[\text{C}_6\text{MIm}]\text{Tf}_2\text{N}$)的水溶液为电解液,在 10 V 电压下,氧化剥离阳极石墨棒,经由氧化石墨烯表面环氧基团开环与极性离子液体反应,制备了离子液体功能化的氧化石墨烯.所得复合材料均有好的分散性和稳定性,极大地改善其摩擦性能,其原因是在滑动面上可形成富含氧化石墨烯的离子液体膜.

石墨烯的特性使它成为了超级电容器中很有前景的电极材料.2015 年, Tamilarasan 和 Ramaprabhu^[42]采用磁控溅射技术制备出了氮掺杂的氢剥离石墨烯(N-HEG),并将其作为电极,用离子液体 $[\text{C}_4\text{MIm}]\text{Tf}_2\text{N}$ 作为电解液,制备出石墨烯基超级电容器.石墨烯中掺杂的氮原子,增加了晶格离子间的相互作用和导电性,从而显示出更大比电容、电荷存储容量以及更高的循环稳定性.

Tian 等^[43]通过先对天然层状虾皮壳炭化和活化,再超声辅助液相剥离,构建了一个可再生的类石墨烯的 N 掺杂碳纳米片(RGNC-NS).该纳米片集类石墨烯纳米结构(~5 nm 厚度)、大比表面积(1946

$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)、富 N 掺杂(8.75 wt%)特点于一身,因而具有高电导率(7.8 S cm^{-1}),优良的表面润湿性能等优点.该 N 掺杂的纳米片用作超级电容器的电极,在 KOH 溶液中,表现出超高的比电容和循环稳定性.

Karim 等^[44]在尿素+氯化胆碱低共熔溶剂的电解液中,以石墨为正负极材料,电化学剥离石墨棒制备出 RGO,并以此制备了卤素掺杂的氧化石墨烯(XRGO),使用该材料制备的电极对氧的还原反应有高的催化活性.

离子液体以共价键形式与石墨烯或其氧化物结合,可以直接一步生成功能化材料,不必先经过生成石墨烯的步骤,这是该法的优点.在共价键形成过程中,多种外加能量均可介入,这有利于剥离过程的进行,也有利于共价键的形成.

3.2.2 以非共价键形式形成的复合物

石墨烯能够通过非共价键形式形成复合材料.在该类材料中,石墨烯与其他物质协同作用,提高该类材料的某些性能.与以共价键结合的材料相比,离子液体与石墨烯间只有 π - π 作用,阳离子- π 作用等,石墨烯性质不会受到大的影响.

根据与石墨烯复合的其他物质的不同,可分为以下 3 类:金属及其化合物-石墨烯、非金属及其化合物-石墨烯、聚合物-石墨烯复合物.

(1) 金属及其化合物-石墨烯复合材料

制备的金属及其化合物-石墨烯复合材料,有的为二元复合^[45,46],但更多的为三元复合.在离子液体参与复合的三元复合物中,由于离子液体的存在,可以使金属纳米颗粒更好地分散在石墨烯表面.

在制备的金属及其化合物-石墨烯复合物中,参与复合的有的是石墨烯^[45-55],有的是氧化石墨烯^[56,57].离子液体有时只起到单一作用,如有的只起溶剂作用^[45,46],有的只起剥离作用^[47],更多的时候是起与金属纳米颗粒的复合作用^[48-52,54-56];有时离子液体会起到双重作用,例如,有的离子液体起到化学修饰和复合的双重作用^[53],或起到剥离和复合的双重作用^[57].

该类复合物的性能结合了组成复合物各方的优点,它们协同作用,共同增强复合物的性能,扩大了应用范围.

Ye 等^[45]使用一锅法水热处理 $[\text{C}_4\text{MIm}]\text{PF}_6$ 合成了 Ag-RGO 纳米复合材料,该材料有优异的抗菌性能.

Shen 等^[46]还报道了水热法合成 TiO₂-RGO 复合物, 显示出优异的光催化析氢能力.

王赞^[47]用离子液体[C₄MIm]BF₆ 剥离天然石墨, 然后采用水热合成法在石墨烯表面原位生长钛酸锂(LTO)纳米颗粒, 制备出 LTO/石墨烯纳米复合材料.

Xiao 等^[48]采用离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑胆酸盐([C₄MIm]CA)-石墨烯复合物(IL-G)与贵金属复合, 特别是与铷复合, 所得三元复合物 Ru-IL-G 对芳烃, 特别是苯加氢过程有高的催化活性和周转频率(TOF). 离子液体使得金属纳米颗粒在 IL-G 复合物上均匀一致的分布是该复合材料的高性能的根本原因.

Choi 等^[49]将 GO 在离子液体[C₄MIm]BF₄ 介质中还原并与 IL 结合成 IL-RGO 复合物, 然后在 MnSO₄ 电解液中, 将分级花状结构的 MnO₂ 电化学沉积于复合物表面, 制得 MnO₂-IL-RGO 三元复合材料, 其电学性能都优于原来的 MnO₂ 和 IL-RGO, 在能源领域有极大的应用潜力.

Liu 等^[50]制备了 IL-G 复合材料, 并在该复合材料上用电化学还原的方法沉积 Cu 纳米颗粒. 然后加入 H₂PtCl₆, 使之与 Cu 原子反应生成 Pt 单层壳(Cu@Pt), 并附着在 IL-G 上, 形成 IL-G-Cu@Pt 复合物. 结果表明, IL-G-Cu@Pt 对甲醇氧化的电催化活性和稳定性均优于商品炭黑, 原因在于 IL 会增加石墨烯的电导率.

Liu 等^[51]提出了一个金纳米颗粒(AuNPs)分散于离子液体功能化石墨烯表面的新思路. 他们先采用电化学方法制备离子液体功能化的石墨烯纳米片 IL-GNs, 然后使之与金纳米颗粒复合, 即得三元复合物(Au-IL-GNs). 该复合物中, 金纳米颗粒 AuNPs 均匀密集分布于 IL-GNs 复合物表面. 该三元复合物可以制成检测癌胚抗原的电化学免疫传感器.

Zhan 等^[52]以 CoCl₂·6H₂O、AlCl₃·6H₂O 和尿素为原料, 制备剥离的双层金属氢氧化物(ELDH), 并与 GO 复合成褐色 ELDH-GO 复合物, 用水合肼还原后, 即得黑色 ELDH-G 纳米复合材料. 将血红蛋白(Hb)与 ELDH-G 涂于离子液体 *N*-丁基吡啶六氟磷酸盐([C₄Pyr]PF₆)的碳离子液体电极(CILE)表面, 并将壳聚糖(CTS)的醋酸溶液滴到膜上即得 CTS/ELG-Hb/CILE 修饰电极, 该电极可制备用于检测三氯乙酸的生物传感器.

Chai 等^[53]采用一步法合成新型空心花状的 AuPd (hAuPd)纳米颗粒, 该纳米颗粒沉积到 IL-RGO 片上

后, 其粗糙的表面会被氨基基离子液体修饰. 基于静电作用, 形成了 hAuPd-IL-RGO 三元复合物. 该复合物与纯的 hAuPd 纳米颗粒相比, 对甲酸的直接氧化有更好的电催化活性, 有应用于燃料电池中的潜力.

韩等^[54]用 ZnO 纳米颗粒制备水溶性 Au/ZnO 异质结构, 附着于离子液体三己基(四癸基)膦双(三氟甲磺酰基)亚胺盐([P(C₆)₃(C₁₀)₄]Tf₂N)功能化的石墨烯复合膜上, 形成一种新颖的负载型石墨烯复合材料(Au-ZnO-G). 用青霉素酶-氧化苏木精修饰 Au-ZnO-G 后, 即得复合材料 PH-AZG, 可作传感器实现对水溶液中青霉素钠的检测.

Sun 等^[55]将离子液体[C₄MIm]BF₄ 和 RGO 混合后研磨形成 IL-RGO 复合物. 溶于水后, 经过滤、干燥即得 IL-RGO 纸. 将 PtPb 合金的纳米颗粒电沉积到纸上, 得到 PtPb-IL-RGO 复合材料. 该复合材料纳米颗粒负载量大, 分布均一, 可作为理想的柔性电极, 显示出高的催化活性和循环稳定性.

参与复合的, 除了石墨烯外, 还有氧化石墨烯. Zhou 等^[56]报道了用金纳米颗粒(AuNPs)修饰的离子液体功能化的氧化石墨烯, 制备了三元复合物 AuNPs-IL-GO, 用以检测 Hg²⁺.

Karim 等^[57]在尿素+氯化胆碱中, 剥离石墨棒制备氧化石墨烯, 经六氯铂酸和二氯化锡修饰后, 即得铂锡纳米颗粒修饰的氧化石墨烯复合物(PtSn-GO), 其中的铂锡以合金形式存在, 对乙醇氧化有高的电催化活性. 氧化石墨烯上残存的含氧基团的活性位点的存在, 使其对一氧化碳的氧化起促进作用, 从而极大地增强了 Pt 催化剂对一氧化碳的耐受性.

在三元复合物中, 离子液体有的与金属纳米颗粒修饰在一起, 然后与石墨烯复合^[54], 但更多情况则是离子液体先与石墨烯复合, 然后在离子液体作用下, 金属纳米颗粒更均匀地分散在石墨烯表面^[45-52,54-57], 从而提高复合材料性能.

(2) 离子液体-石墨烯复合材料

本课题组^[58]将离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑 2-氨基-3-巯基丙酸盐[C₄MIm]Cys 与用改进的 Hummers 法^[59]制备的氧化石墨烯混合, 在常温下长时间搅拌, 制得离子液体-石墨烯非共价键形式结合的复合材料, 其中, 离子液体作还原剂的同时, 又作修饰剂. 该复合材料用作制备电化学传感器, 用于检测儿茶酚和对苯二酚, 显示出良好的选择性.

(3) 聚合物-石墨烯复合材料

离子液体的存在, 可使石墨烯片均匀分散于聚合物中, 从而使复合物结构稳定, 功能性增强. 与离子液体分子相比, 离子液体聚合物(PIL)分子个头较大, 用于剥离更有优势.

复合物中的聚合物有些是后加到复合物中的, 有些则是聚合后形成的, 有 3 种形式. 离子液体聚合物与石墨烯复合, 离子液体与其他组分的共聚物与石墨烯复合, 离子液体与其他聚合物共混后, 再与石墨烯复合. 离子液体在这些复合物中主要起分散、稳定的作用, 使石墨烯更好地分散于聚合物中. 下面分别详述.

离子液体聚合物与石墨烯复合. Zhou 等^[60]将石墨烯与聚(1-乙烯基-3-丁基咪唑盐酸盐)混合, 得到可在水中稳定分散的聚离子液体-石墨烯复合物(PIL-G). 若该过程没有 PIL, 则会导致石墨烯片重新团聚. 在 PIL-G 水溶液中加入硫酸铵, 可进行 Cl^- 与 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 阴离子间的离子交换, 形成 PIL-G- S_2O_8 复合物. 将苯胺单体加入, 则 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 会引发苯胺聚合, 形成的聚合物 PANI 会替代 PIL 形成 PANI-G- S_2O_8 复合物. 该复合物中聚合物的替代方法, 在微电子、储能和抗腐蚀领域中有潜在的应用. Zhou 等^[61]还将同样的 PIL 与分散于水中的 GO 混合后, 用水合肼还原 GO, 得到可稳定分散于水中的 PIL-RGO 复合物. 该 PIL-RGO 复合物在水中的分散液与疏水性的 $[\text{C}_4\text{MIm}]\text{PF}_6$ 混合, 即被萃取至离子液体相中, 于是, 包含 PIL 功能化的 RGO 就从水中分离出来. 在 Zhou 等^[60,61]的研究中, PIL 都是起稳定剂作用, 利用其与石墨烯片表面的 π - π 作用, 使 RGO 更好地分散于水中.

Tamilarasan 等^[62]采用氢剥离的氧化石墨烯与二甲基甲酰胺(DMF)混合, 并加入离子液体 1-乙烯基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐($[\text{VMIm}]\text{BF}_4$)和引发剂偶氮二异丁腈, 聚合后即得聚离子液体-石墨烯复合物(PIL-G). 该复合物可以极大增加 PIL 对 CO_2 的吸附容量. 将 $\text{H}_2\text{PtCl}_6(\text{H}_2\text{O})_6$ 加入到 PIL-G 的乙二醇溶液中, 微波加热使 Pt 离子还原, 即得到在 PIL-G 表面修饰了铂纳米颗粒的复合材料, 可用于聚合物电解质膜(PEM)二氧化碳(CO_2)转化电池中的阴极催化剂. PIL 与石墨烯表面的 π - π 作用, 可使 PIL 均匀分散于石墨烯表面, 从而增大了 PIL 与 CO_2 的接触面积, 大幅度提高了其吸附容量, 而与石墨烯复合的 PIL 同样也起到均匀分散 Pt 的作用, 从而增强了其催化活性.

离子液体还可与其他单体共聚, 生成离子液体共聚物, 该共聚物与石墨烯复合, 生成离子液体共聚物-石墨烯复合物.

Yang 等^[63]发展了一种在离子液体 1,6-双[3-(乙烯基苯)咪唑]己烷盐酸盐存在下, 使用 NaBH_4 和 NaOH 化学还原 GO, 制备 IL-RGO 的方法. IL-RGO 能很好地溶于水、DMSO 和 DMF 中, 离子液体在其中起稳定剂作用. 离子液体中乙烯基可进一步作交联剂与甲基丙烯酸甲酯(MMA)聚合, 从而形成 RGO 嵌入聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的复合物. IL-RGO 可以均匀一致地分散于 PMMA 基质中, 有助于复合材料储能模量的大幅提高. PMMA 为绝缘体, 但少量负载 IL-RGO 后, 电导率高达 2.55 S m^{-1} , 且逾渗阈值低.

Yang 等^[64]将聚(苯乙烯-共-4-乙烯基氯苯)共聚物(poly(St-co-VBC))作引发剂, 将 1-乙烯基-3-丁基咪唑四氟硼酸盐($[\text{VMIM}]\text{BF}_4$)和 1,1,4,7,10,10-六甲基三乙烯基羟化四甲铵(HMTETA)共聚, 制备聚离子液体梳状共聚物. 该离子液体梳状共聚物的玻璃化温度和阻抗均高度依赖于共聚物结构, 特别是侧链的接枝密度. 该梳状共聚物既可以在有机溶剂中作为稳定剂分散 RGO, 也可作 N_2/CO_2 分离膜的添加剂.

James 等^[65]在三辊轧机的层流剪切力作用下, 将离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑二氰胺盐($[\text{EMIM}]\text{DCN}$)和环氧化物聚合并固化, 同时, 预先加入的天然石墨被剥离成石墨烯纳米片并均匀分散于聚合物中形成复合物. 该过程得到的石墨烯片层数为 1~3, 该复合材料有高电导率和低逾渗阈值. 实验表明, 没有离子液体存在, 石墨烯纳米片不会很好地分布于聚合物中, 且会有部分团聚.

离子液体还可与聚合物混合形成复合物, 然后与 RGO 或 GO 复合并均匀、稳定地分散于聚合物中. 这方面研究较多, 离子液体在其中主要起复合、分散作用.

Ma 等^[66]报道了在 1-烯丙基甲基咪唑盐酸盐($[\text{AMIm}]\text{Cl}$)存在下, 水合肼还原 GO 制备 IL-RGO 复合物. 该 IL-RGO 与聚氨酯(PU)混合生成 IL-G/PU 复合物, 该复合物有好的机械和热力学性质. 吴力等^[67]发现, $[\text{AMIm}]\text{Cl}$ 功能化的 RGO 可以再分散于 DMF 和乙酸丁酯中. Yan 等^[68]在 $[\text{AMIm}]\text{Cl}$ 、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)和 GO 的分散液中溶解纤维素(CE)后, 将得到的黏稠液体压制成薄膜, 除去其中的离子液体后形成 CE-PBS-GO 复合薄膜. GO 在其中起到了增强

复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率的作用, 而离子液体的存在, 可以增强聚合物对纤维素的溶解性, 使后者可以更好地分散于聚合物中.

Lonkar 等^[69]将 GO 的水溶液分散于两性离子液体 1-(11-羟基十一烷基)-3-甲基咪唑双(三氟甲磺酰基)亚胺盐([C₁₁(OH)Mim][Tf₂N])中, GO 被还原, 得到 IL-RGO 复合物, 离子液体中的羟基引发 3-己内酯开环聚合反应, 并实现 RGO 片在生成的聚己内酯基质中的均匀分散.

Peng 等^[70]先制备[C₄Mim]Cl 和纤维素(CL)复合物, 然后与硫脲还原的 GO 复合, 制得 IL-RGO-CL 复合物薄膜. 该薄膜极大改善了其生物相容性, 有应用于医学生物支架、组织工程学和医疗设备中的潜力.

Fu 等^[71]报道了一种可以改善 RGO 的润湿性能的方法. 石墨首先在离子液体[C₄Mim]Cl 存在下研磨形成凝胶, 然后将其中的石墨氧化并与三己基四癸基膦酸酯和 3-氨基三乙氧基硅烷(ATPES)复合, 即得 APTES 功能化的氧化石墨烯. 离子液体的存在, 有助于功能化基团与石墨片表面接触, 从而改善与其他修饰剂的相互作用.

Liu 等^[72]将 RGO 分散于离子液体 1-丙氨基-3-丁基咪唑六氟磷酸盐和丙酮的溶液中形成悬浮液, 加入到双酚 A 环氧树脂中, 以甲基四氢苯酐(MTHPA)为固化剂, 加入催化剂搅拌后形成的黑色悬浮液. 将该悬浮液倒入硅胶磨具中, 制得石墨烯-环氧树脂复合物. 离子液体咪唑环与石墨烯表面的强烈的阳离子- π 和 π - π 作用, 使石墨烯很好地分散于环氧树脂中. 该复合物显示出高的杨氏模量、拉伸强度和储能模量.

Shi 等^[73]将聚偏氟乙稀-六氟丙烯(PVDF-HFP)、碳酸丙烯酯和 3 种含氟阴离子的咪唑离子液体([C₂Mim]BF₄、[C₂Mim]Tf₂N 和[C₂Mim]PF₆)复合, 并与石墨烯电极或石墨烯膜电极采用类似“三明治”的组装方法即得全固态超级电容器, 该电容器有优良的循环性能, 在弯曲条件下可以正常工作, 电容值可以保持在 90%左右.

Fan 等^[74]以离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([C₄Mim]BF₄)的水溶液为支持电解质, 电化学剥离石墨棒, 制备(IL-G)复合材料. 该复合材料自聚后高密度、均匀地覆盖于石墨烯表面上, 形成非晶区, 这极大地改善了其在离子液体中的分散性和稳定性.

离子液体和石墨烯片间的协同作用, 会形成物理吸附膜和摩擦化学反应膜, 可用于润滑油添加剂.

离子液体还可用作分散剂, 以分散剥离过程中产生的剥离剂与石墨烯的复合物. Popescu 等^[75]采用线性的聚苯乙烯-聚 2-乙烯基吡啶共聚物(PS-*b*-P2VP)和杂臂星型离子嵌段共聚物(PS_{*n*}-P2VP_{*n*})在氯仿中超声剥离石墨, 将得到的复合物(石墨烯-聚合物)转入 pH 为 2 的酸性水相后, 调节 pH 至 6.8, 然后与疏水性离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([BMim]-PF₆)接触, 复合物即可转入离子液体相中. 该过程中, 提高 pH 可使聚合物由亲水性转为亲脂性. 复合物从水相中转入离子液体相中进行得很迅速, 原因在于该离子液体的疏水性及其与复合物中石墨烯间的阳离子- π 作用.

离子液体与聚合物复合的同时, 还会与聚合物共同起到剥离剂作用.

Ye 等^[76]在离子液体[C₄Mim]Cl 和微晶纤维素(MCC)存在下, 剥离天然石墨制备纤维素-石墨烯复合物(C-G). 该过程中, 先行形成的离子液体-纤维素复合物为剥离过程的插层剂, 剥离过程与 C-G 的形成过程同时进行. 离子液体在其中主要起插层作用.

Siju 等^[77]在高氯酸锂水溶液中, 电化学剥离石墨棒制备 IL-G 复合物, 在 1.5 V 电压下, 以 IL-G 的乙醇溶液为电解液, 电化学聚合 3,4-乙撑二氧噻吩(EDOT)生成聚(3,4-乙撑二氧噻吩) (PEDOT), 并与 IL-G 复合制备 PEDOT-IL-G 薄膜. 该导电聚合物薄膜有优良的电化学性能、电导性能和电致变色性能. 离子液体的存在, 可以使石墨烯均匀地分散于薄膜中.

Liu 等^[78]将天然石墨和十二烷基苯磺酸钠(SDBS)溶于水, 搅拌形成悬浮液, 在高剪切胶体磨中进行剪切, 剥离石墨制备石墨烯. 将制得的石墨烯加入离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑盐酸盐([C₄Mim]Cl), 干燥后即得离子液体功能化的剪切剥离石墨烯(IL-SEG). 将 IL-SEG 分散于 DMF 中, 加入共聚酰胺(CO-PA), 加热直到 CO-PA 完全溶解即得复合物(IL-SEG/CO-PA). 该复合材料有优异的热力学性质、高电导率和机械性能、低逾渗阈值.

聚合物-石墨烯复合物具有优异机械性和热稳定性, 其具有的优异的力学性能、热性能、气阻性能、电性能以及阻燃性能等, 有望应用于更多领域以替

代相关产品。

3.3 类石墨烯无机材料的制备

有一些无机材料和石墨相似,也具有层状结构,已有相关方面的研究发现,其剥离过程与石墨剥离制备石墨烯片过程类似,离子液体同样可参与其中。

2011年,Zhou等^[79]通过尝试多种有机溶剂剥离类石墨烯得出结论,能否将剥离能量降到最低,是衡量溶剂能否实现有效剥离的关键。

Morishita等^[80]在超声条件下,采用两个离子液体 $[\text{C}_4\text{MIm}]\text{Tf}_2\text{N}$ 、 $[\text{C}_4\text{MIm}]\text{PF}_6$ 剥离六方氮化硼,制备氮化硼纳米片(BNNSs)。该作者^[81]又在超声下,用离子液体 $[\text{C}_4\text{MIm}]\text{PF}_6$ 直接剥离氮化硼,制备了高产率的微米级氮化硼薄片。该实验中离子液体可强有力地附着到氮化硼薄片上,极大地提高了剥离的浓度和产率。这种温和、简单和通用的液相剥离过程对大规模生产氮化硼薄片很有吸引力。

Sutto等^[82]采用电化学诱导插层、离子液体-乙腈的混合溶剂以及离子液体和二硫化钨的直接热反应等3种插层方法,研究了一系列咪唑类离子液体插层二硫化钨的能力,指出直接热反应插层法剥离效果最好,最有发展前景。

2015年,张等^[83]采用电化学法剥离的二硫化钼(MoS_2)加到离子液体 $[\text{C}_4\text{MIm}]\text{Cl}$ 中,超声后制得 IL-MoS_2 的悬浮液,能在钢/钢摩擦副的界面上形成保护层,有用作润滑油添加剂的潜力。

从现有发展看,类石墨烯无机材料用离子液体剥离制备的发展不如石墨烯发展得充分,但两者剥离机理有相似之处,石墨烯剥离技术的发展,必将促进类石墨烯无机材料剥离的发展。

4 离子液体在石墨烯及其复合物制备中的作用

基于对相关文献的综述,我们可以把离子液体在石墨烯及其复合物的制备中所起的作用概括为以下几点。(1)只起剥离作用。石墨烯的剥离,完全依靠所加的离子液体^[17,20-25,28,29,33,35-38,47,80,81,83]。根据机理,好的剥离剂就是好的分散剂和稳定剂,故剥离效果良好的离子液体,也一定是剥离后石墨烯的良好

分散剂和稳定剂。(2)与其他组分共同起剥离作用,其他组分包括水^[26,27]、盐水溶液^[30]、乙腈^[34,82]等。(3)只起与其他组分复合的作用^[48-52,54-56,58,60-62,66-74]。(4)离子液体只起溶剂^[45,46]或分散剂^[75]的作用。(5)离子液体起化学修饰和复合的双重作用^[53]。(6)起剥离和复合的双重作用^[57,76-78]。(7)起共聚和复合双重作用^[63-65]。

起剥离作用,主要利用其咪唑阳离子与石墨片层表面形成阳离子- π 作用和 π - π 作用,而该作用也使复合后的石墨烯片能够均匀分散于聚合物中。而化学修饰作用、聚合作用,则是由离子液体中的其他基团决定的。

离子液体在液相剥离制备石墨烯及其复合物过程中所起到的这些作用,是离子液体本身独特的离子结构的集中体现,也是其优于其他溶剂用于该制备过程的关键所在。

5 结论及展望

本文在全面调研相关文献的基础上,系统总结了离子液体用于石墨烯及其复合物制备的研究进展。在各种制备石墨烯及其复合物的方法中,离子液体所起作用不尽相同,离子液体或起剥离、分散作用,或起修饰、聚合、复合等功能化作用,或兼有几种作用。离子液体的这些作用源于其特殊的结构,以及由此导致其与石墨烯片表面发生特殊的相互作用,这也是离子液体优于其他溶剂的原因所在。

但从目前研究现状看来,离子液体在石墨烯及其复合物制备中仍然有较大发展空间。由于离子液体的可设计性,研究者可以根据需要设计合成不同的离子液体,如双阳或多阳离子液体,或采用混合离子液体进行剥离,或制备各种特殊功能的 IL-G 复合物等。此外,设计离子液体的关键在于对其作用机理的认识,但目前对有关机理的研究还很少,因此,以离子液体为剥离剂制备石墨烯的机理仍需进一步探索。现有实验证实,符合Coleman混合焓的离子液体,未必剥离效果一定好,这就涉及剥离顺序性等动力学方面的问题。把理论研究,如量子化学计算、分子动力学模拟和实验研究结合起来,形成可靠的理论基础,并将之应用于指导实际离子液体的设计,将是研究工作应遵循的原则。

选择和设计离子液体,除了要考虑其有优异的剥离及复合能力外,还要重视其是否成本低、适于大规模生产、环境友好,这是石墨烯及其复合物制备研究中应当特别注意的问题。

参考文献

- Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva LV, Firsov AA. *Science*, 2004, 306: 666-669
- Lee C, Wei XD, Kysar JW, Hone J. *Science*, 2008, 321: 385-388
- Balandin AA, Ghosh S, Bao WZ, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, Lau CN. *Nano Lett*, 2008, 8: 902-907
- Nair RR, Blake P, Grigorenko AN, Novoselov KS, Booth TJ, Stauber T, Peres NMR, Geim AK. *Science*, 2008, 320: 1308-1312
- Stoller MD, Park S, Zhu Y, An J, Ruoff RS. *Nano Lett*, 2008, 8: 3498-3502
- Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva IV, Firsov AA. *Science*, 2004, 306: 666-669
- Ganhua L, Ocola LE, Chen J. *Appl Phys Lett*, 2009, 083111: 1-3
- Xuan W, Zhi L, Mullen K. *Nano Lett*, 2008, 8: 323-327
- Wang Y, Shi ZQ, Huang Y, Ma Y, Wang C, Chen M, Chen Y. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 13103-13107
- Schwierz F. *Nat Nanotechnol*, 2010, 5: 487-496
- Xu MS, Tao L, Shi MM, Chen HZ. *Chem Rev*, 2013, 113: 3766-3798
- Du WC, Jiang XQ, Zhu LH. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 10592-10606
- Ravula S, Sheila NB, Ganesh K, Gary AB. *Nanoscale*, 2015, 7: 4338-4353
- Chung DL. *J Mater Sci*, 2002, 37: 1475-1489
- Spanu L, Sorella S, Galli G. The nature and strength of inter-layer binding in graphite. arXiv Preprint arXiv: 2009, 0910: 4983-4968
- Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, Blighe FM, Sun Z, De S, McGovern IT, Holland B, Byrne M, Gun'Ko YK, Boland JJ, Niraj P, Duesberg G, Krishnamurthy S, Goodhue R, Hutchison J, Scardaci V, Ferrari AC, Coleman JN. *Nat Nanotech*, 2008, 3: 563-568
- Michio M, Saito Y, Park C, Fukushima T, Aida T. *Nat Chem*, 2015, 7: 730-736
- Chaban VV, Eudes EF. *RSC Adv*, 2015, 5: 81229-81234
- Elbourne AJ, McLean BD, Voitchovsky K, Warr GG, Atkin R. *J Phys Chem Lett*, 2016, 7: 3118-3122
- Wang X, Fulvio PF, Baker GA, Veith GM, Unocic RR, Mahurin SM, Chi M, Dai S. *Chem Commun*, 2010, 46: 4487-4489
- Nuvoli D, Valentini L, Alzari V, Scognamiglio S, Bon SB, Piccinini M, Illescas J, Mariani A. *J Mater Chem*, 2011, 21: 3428-3431
- Shang NG, Papakonstantinou P, Sharma S, Lubarsky G, Li M, McNeill DW, Quinn AJ, Zhou W, Blackley R. *Chem Commun*, 2012, 48: 1877-1879
- Safavi A, Tohidi M, Mahyari FA, Shahbaazi H. *J Mater Chem*, 2012, 22: 3825-3831
- Acik M, Dreyer DR, Bielawski CW, Chabal YJ. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 7867-7873
- Jin Z, Lomeda JR, Price BK, Lu W, Zhu Y, Tour JM. *Chem Mater*, 2009, 21: 3045-3047
- Liu N, Luo F, Wu H, Liu Y, Zhang C. *J Adv Funct Mater*, 2008, 18: 1518-1525
- Lu J, Yang J, Wang J, Lim A, Wang S, Loh KP. *ACS Nano*, 2009, 3: 2367-2375
- Singh VV, Gupta G, Batra A, Nigam AK, Boopathi M, Gutch PK, Tripathi BK, Srivastava A, Samuel M, Agarwal GS, Singh B, Vijayaraghavan R. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 2352-2362
- Singh PR, Zeng X. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 17429-17439
- Wei D, Grande L, Chundi V, White R, Bower C, Andrew P, Ryhanen T. *Chem Commun*, 2012, 48: 1239-1241
- Najafabadi AT, Ng N, Gyenge E. *Biosens Bioelectron*, 2016, 81: 103-110
- Chakrabarti MH, Manan NSA, Brandon NP, Maher RC, Mjalli FS, AlNashef IM, Hajimolana SA, Hashim MA, Hussain MA, Nir D. *Chem Eng J*, 2015, 274: 213-223
- 孙文坡. 低共熔离子液体中电化学剥离制备石墨烯. 硕士学位论文. 开封: 河南大学, 2014
- Najafabadi AT, Gyenge E. *Carbon*, 2015, 84: 449-459
- Wang B, Wang X, Lou W, Hao J. *New J Chem*, 2012, 36: 1684-1690
- Kim T, Kang H, Tung T, Lee JD, Kim H, Yang W, Yoon HG, Suh KS. *RSC Adv*, 2012, 2: 8808-8812
- Yu Y, Han Z, Zhang Y, Dong B, Kong A, Shan Y. *New J Chem*, 2016, 40: 3147-3154
- Raccichini R, Varzi A, Venkata S, Kiran C, Christian K, Andrea B, Stefano P. *J Power Sources*, 2015, 281: 318-325
- Yang H, Shan C, Li F, Han D, Zhang Q, Niu L. *Chem Commun*, 2009: 3880-3882
- Bhunia P, Hwang E, Min M, Lee J, Seo S, Some S, Lee H. *Chem Commun*, 2012, 48: 913-915

- 41 Fan X, Wang L. *J Colloid Interf Sci*, 2015, 452: 98–108
- 42 Tamilarasan P, Ramaprabhu S. *J Nanosci Nanotechnol*, 2015, 15: 1154–1161
- 43 Tian W, Gao Q, Zhang L, Yang C, Li Z, Tan Y, Qian W, Zhang H. *Mater Chem A*, 2016, 4: 8690–9699
- 44 Karim K, Amin B. *J Colloid Interf Sci*, 2016, 463: 46–54
- 45 Shen J, Shi M, Yan B, Ma H, Li N, Ye M. *J Mater Chem*, 2011, 21: 7795–7801
- 46 Shen J, Shi M, Yan B, Ma H, Ye M. *Nano Res*, 2011, 4: 795–806
- 47 王赞. 石墨烯用于锂离子电池负极材料的应用基础研究. 硕士学位论文. 上海: 华东理工大学, 2014
- 48 Xiao W, Sun Z, Chen S, Zhang H, Zhao Y, Huang C, Liu Z. *RSC Adv*, 2012, 2: 8189–8193
- 49 Choi BG, Huh YS, Hong WH, Kim HJ, Park HS. *Nanoscale*, 2012, 4: 5394–5400
- 50 Liu Y, Huang Y, Xie Y, Yang Z, Huang H, Zhou Q. *Chem Eng J*, 2012, 197: 80–87
- 51 Liu N, Chen X, Ma Z. *Biosens Bioelectron*, 2013, 48: 33–38
- 52 Zhan T, Wang X, Li X, Song Y, Hou W. *Sensor Actuat B*, 2016, 228: 101–108
- 53 Chai J, Li F, Hu Y, Zhang Q, Han D, Niu L. *J Mater Chem*, 2011, 21: 17922–17929
- 54 韩志钟, 吴月婷, 周莹, 潘海波, 陈敬华, 李春艳. 分析化学, 2016, 44: 377–384
- 55 Sun Y, Zheng H, Wang C, Yang M, Zhou A, Duan H. *Nanoscale*, 2016, 8: 1523–1534
- 56 Zhou N, Li J, Chen H, Liao C, Chen L. *Analyst*, 2013, 138: 1091–1097
- 57 Karim K. *Electrochim Acta*, 2015, 165: 330–337
- 58 Wang C, Chen Y, Zhuo K, Wang J. *Chem Commun*, 2013, 49: 3336–3338
- 59 Sun D, Jin L, Chen Y, Zhang J, Zhu J. *ChemPlusChem*, 2013, 78: 227–234
- 60 Zhou X, Wu T, Hu B, Yang G, Han B. *Chem Commun*, 2010, 46: 3663–3665
- 61 Zhou X, Wu T, Ding K, Hu B, Hou M, Han B. *Chem Commun*, 2010, 46: 386–388
- 62 Tamilarasan P, Ramaprabhu S. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 797–804
- 63 Yang Y, He C, Peng R, Bai A, Du X, Huang YL, Xie XL, Mai YW. *J Mater Chem*, 2012, 22: 5666–5675
- 64 Yang J, Zheng J, Zhang J, Sun L, Chen F, Fan P, Zhong M. *RSC Adv*, 2015, 5: 32853–32861
- 65 James T, Giuseppe P. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 14870–14877
- 66 Ma W, Wu L, Yang F, Wang S. *J Mater Sci*, 2014, 49: 562–571
- 67 吴力, 马文石. 无机化学学报, 2014, 30: 1875–1882
- 68 Yan C, Ren P, Zhang Z, Wang H, Li Z. *Cellulose*, 2015, 22: 1243–1251
- 69 Lonkar SP, Bobenrieth A, Winter JD, Gerbaux P, Raquez JM, Dubois P. *J Mater Chem*, 2012, 22: 18124–18126
- 70 Peng H, Meng L, Niu L, Lu Q. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 16294–16299
- 71 Fu Y, Zhang J, Liu H, Hiscox WC, Gu Y. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 2663–2674
- 72 Liu Y, He C, Peng R, Tang W, Yang Y. *Adv Mater Res*, 2013, 738: 56–60
- 73 Shi M, Kou S, Shen B, Lang J, Yang Z, Yan X. *Chin Chem Lett*, 2014, 25: 859–864
- 74 Fan X, Wang L, Li W. *Tribol Lett*, 2015, 58: 12–16
- 75 Popescu MT, Tasis D, Papadimitriou KD, Gkermopoura S, Galiotis C, Tsitsilianis C. *RSC Adv*, 2015, 5: 89447–89460
- 76 Ye W, Li X, Zhu H, Wang X, Wang S, Wang H, Sun R. *Chem Eng J*, 2016, 299: 45–55
- 77 Siju CR, Raja L, Shivaprakash NC, Sindhu S. *J Solid State Electrochem*, 2015, 5: 1393–1402
- 78 Liu X, Wang L, Wan Z, Zhao L, He H. *Polymer Compos*, 2016
- 79 Zhou KG, Mao N, Wang H, Peng Y, Zhang HL. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 10839–10842
- 80 Morishita T, Matsushita M, Katagiri Y, Fukumori K. *J Mater Chem*, 2011, 21: 5610–5614
- 81 Morishita T, Okamoto H, Katagiri Y, Matsushita M, Fukumori K. *Chem Commun*, 2015, 51: 12068–12071
- 82 Sutto TE, Duncan TT. *Electrochim Acta*, 2012, 77: 204–211
- 83 张丽丽, 蒲吉斌, 张广安, 王立平, 薛群基. 摩擦学学报, 2015, 35: 746–753

Research progress in preparation of graphene and its composites based on ionic liquids

Shengkai Yang, Chunfeng Wang, Songna Zhang, Kelei Zhuo*

Collaborative Innovation Center of Henan Province for Green Manufacturing of Fine Chemicals; Key Laboratory of Green Chemical Media and Reactions, Ministry of Education; School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China

**Corresponding author (email: klzhuo@263.net)*

Abstract: Demands for graphene are increasing and thus some preparation methods of it have been reported widely. The special interactions between ionic liquids and graphene make the ionic liquids a class of promising substances in the preparation of graphene and its composites, and some important developments in this field have been obtained. Here, the research progress on the preparation of graphene and its compositions is reviewed. Firstly, the preparation methods are classified and the preparation mechanism is introduced. Secondly, various preparation methods are summarized and their advantages and disadvantages are also evaluated. Finally, research trends for the preparation methods are pointed out. The review may provide a guidance to exploring the preparation methods of graphene and its composites.

Keywords: graphene, composite, ionic liquid, preparation, mechanism

doi: 10.1360/N032016-00125