

Research Progress on Surface Modification of Graphene

Jingyu Li^{1,2,3}, Zhengyu Jin¹, Haichao Zhao^{1*}

¹Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo Zhejiang

²Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang Liaoning

³School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei Anhui

Email: lijingyu@nimte.ac.cn, *zhaohaichao@nimte.ac.cn

Received: Apr. 5th, 2019; accepted: Apr. 19th, 2019; published: Apr. 26th, 2019

Abstract

Graphene is a kind of two-dimensional carbon nanomaterial with excellent physical and chemical properties. The applications of graphene covered batteries, sensors, supercapacitors and composites. However, the strong π - π interaction between the graphene sheets and the high specific surface energy limit its excellent performance, because of the strong chemical inertness and aggregate. Therefore, graphene must be appropriately modified to promote its dispersion in a solvent or matrix resin, expanding the application. The surface modification methods of graphene are generally classified into chemical modification (covalent bond modification), physical modification (non-covalent bond modification), and element doping modification. In this paper, the preparation methods of graphene are reviewed from these three modification methods, and it prospected the future development.

Keywords

Graphene, Surface Modification, Dispersion, Covalent Modification, Non-Covalent Modification, Element Doping Modification

石墨烯表面改性研究进展

李靖宇^{1,2,3}, 金正宇¹, 赵海超^{1*}

¹中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 海洋新材料与应用技术重点实验室, 浙江 宁波

²中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳

³中国科学技术大学, 材料科学与工程学院, 安徽 合肥

Email: lijingyu@nimte.ac.cn, *zhaohaichao@nimte.ac.cn

*通讯作者。

摘要

石墨烯(Graphene)是一种具有优异的电学、热学、力学等物理化学性能的二维碳纳米材料。其应用涵盖电池、传感器、超级电容器和复合材料等领域。但石墨烯片层之间具有很强的 π - π 相互作用以及高比表面能导致其具有很强的化学惰性, 易趋于聚集, 限制其优异的性能的发挥。因此石墨烯必须经过适当的改性以促进其在溶剂或基体树脂的分散, 进一步拓展石墨烯的应用范围。石墨烯表面改性方式一般分为化学改性(共价键改性)、物理改性(非共价键改性)以及元素掺杂改性。本文从这三种改性方式综述了石墨烯的表面处理方法目前取得的进展, 并展望了石墨烯改性未来的发展。

关键词

石墨烯, 表面改性, 分散, 共价键改性, 非共价键改性, 元素掺杂改性

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

石墨烯(图1所示), 具有超薄、超坚固和超强导电等特性, 但石墨烯容易发生聚集, 无法发挥优异的性能。因此石墨烯必须经过适当的改性以促进其在溶剂或基体树脂的分散, 还可以引入特定的官能团, 使石墨烯获得新的功能, 进一步拓展石墨烯的应用范围。一般来说石墨烯的表面改性包括化学改性(共价键改性)、物理改性(非共价键改性)以及元素掺杂改性。化学改性的石墨烯具有相对较高的稳定性, 但化学改性的反应条件比较苛刻, 一般需要强酸、强氧化剂、高温或催化剂等条件且操作复杂。同时化学改性还会影响石墨烯片层共轭结构, 造成缺陷进而影响石墨烯的物理化学性能(如导电性、阻隔性能和力学性能)。同化学改性相比, 物理改性对石墨烯的共轭片层结构破坏小, 对石墨烯的物理化学性能影响较小, 而且反应操作简易方便, 但是与化学改性相比稳定性较差。石墨的元素掺杂改性主要是利用退火处理、离子轰击、电弧放电法等方法在石墨烯中掺入如氮、磷、硼、硫、硅等元素, 从而取代石墨烯片层上的缺陷, 赋予石墨烯新的性能。

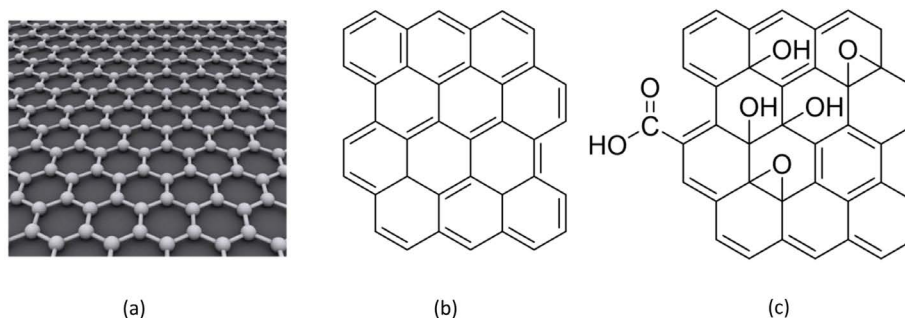


Figure 1. (a), (b) Structure of grapheme; (c) Graphene oxide structure

图1. (a), (b) 石墨烯的结构; (c) 氧化石墨烯结构

2. 石墨烯的共价键(化学)改性

2.1. 石墨烯的小分子共价功能化

石墨烯的碳原子电子轨道结构均呈 sp^2 杂化, 一种非常稳定的结构。石墨烯的共价改性旨在破坏这种结构的稳定性, 在石墨烯的边缘和缺陷部位, 采用共价键连接一些适当的基团, 进而使石墨烯表面活性化, 易于分散。石墨烯共价功能化的优点在于改性方法多、产物稳定, 在赋予石墨烯新功能的同时增加其在实际应用过程中的加工性能。但也存在缺点, 共价改性会破坏石墨烯的部分六边形蜂巢结构, 改变其原有的性质。小分子改性方式主要包括利用氧化石墨烯带有的基团(如羧基、羟基和环氧基)反应, 以及利用碳碳双键的点击化学反应、傅里德-克拉夫茨反应(图 2 所示)、狄尔斯-阿尔德反应以及氢锂的交换反应制备功能化的石墨烯。

利用氧化石墨烯表面丰富的功能化基团(羧基、羟基、环氧基等)可以引入特定的功能化基团。Ruoff 等利用氧化石墨烯的羟基和羧基与异氰酸酯反应, 制备了一系列异氰酸酯功能化的石墨烯[1], 可以在多种极性非质子溶剂中均匀分散, 并保持稳定。Xu 等将 KH550 接枝到氧化石墨烯表面, 制备不同氧化石墨烯含量的聚偏氟乙烯过滤膜[2], 显著增加了过滤膜的亲水性。Athanasios 等利用 $NaBH_4$ 还原氧化石墨烯, 再与烷基胺和氨基酸反应, 得到烷基功能化的石墨烯[3], 增加了石墨烯在有机溶剂中的分散性。Rani 等用含胺基的芳香类化合物(如苯胺, 氨基噻唑和氨基嘧啶)在缩合剂二环己基碳二亚胺和 1-羟基苯并三唑的作用下, 可以得到苯胺、噻唑和嘧啶接枝的氧化石墨烯[4], 提高了氧化石墨烯的耐热性。Xu 等用二氯亚砷和氧化石墨烯表面的羧基反应得到酰氯化氧化石墨烯, 然后利用亲核反应得到环糊精改性的氧化石墨烯[5], 提高了氧化石墨烯的电化学性能和生物相容性。

点击化学的概念对化学合成领域有很大的贡献, 在药物开发和生物医用材料等诸多领域极具吸引人的合成理念之一, 在有机合成化学和高分子改性中得到广泛应用。“点击化学”中由自由基亲核试剂引发的巯基-烯反应和铜催化的叠氮-炔基 Huisgen 环加成反应也被应用于石墨烯和氧化石墨烯的功能化改性。Zhao 等, 将巯基官能化的还原氧化石墨烯, 涂覆在巯基改性的 PET 织物上, 通过硫醇-烯点击化学形成化学键合。赋予 PET 织物吸湿, 透气和导热性能, 该织物具有在运动服领域有很大的潜在应用[6]。Salvio 等通过叠氮-炔点击化学反应得到烷基化石墨烯, 提高了氧化石墨烯在有机溶剂中的分散性[7]。

傅里德-克拉夫茨反应(Friedel crafts)是芳烃与酰基化试剂(如酰卤、酸酐、羧酸、烯酮等)在 Lewis 酸(通常用无水三氯化铝)催化下发生酰基化反应, 得到含芳香酮结构化合物。Avinash 等利用 Friedel Craft 的亲核取代反应将二茂铁接枝到氧化石墨烯, 得到二茂铁插层的石墨烯。改性后的石墨烯除了具有一定的导电性外还具有一定的磁性[8]。

狄尔斯-阿尔德反应(Diels-Alder reaction)是一种共轭双烯与取代烯烃反应生成取代环己烯的环加成反应。石高全等用四氰乙烯和石墨的 π - π 相互作用及可逆的 Diels-Alder 反应, 通过机械剥离的方式制备了高导电率的石墨烯[9] (图 3 所示)。

金属锂化物能够和石墨烯苯环上的氢发生反应, 然后在亲电试剂的作用下形成改性的石墨烯。Yuan 等利用这一反应制备了氨基化石墨烯, 他们利用苯基锂和邻丁基苯基锂和苯环反应, 然后氨基溴化物取代反应, 得到氨基化石墨烯, 并研究了其作为固体酸催化剂方面的应用[10]。

2.2. 石墨烯的高分子化学改性

除了有机小分子之外, 有机高分子也能接枝到石墨烯或氧化石墨烯表面, 一般分为“Graft-from”与“graft-to”两种方法。高分子链的连接, 能够将石墨烯的片层分隔开来, 阻止其聚集, 易于分散。同时氧化石墨烯的片层能够将高分子链桥连起来, 不仅使石墨烯的作用得到发挥, 也能提高聚合物基复合材料的整体性能。

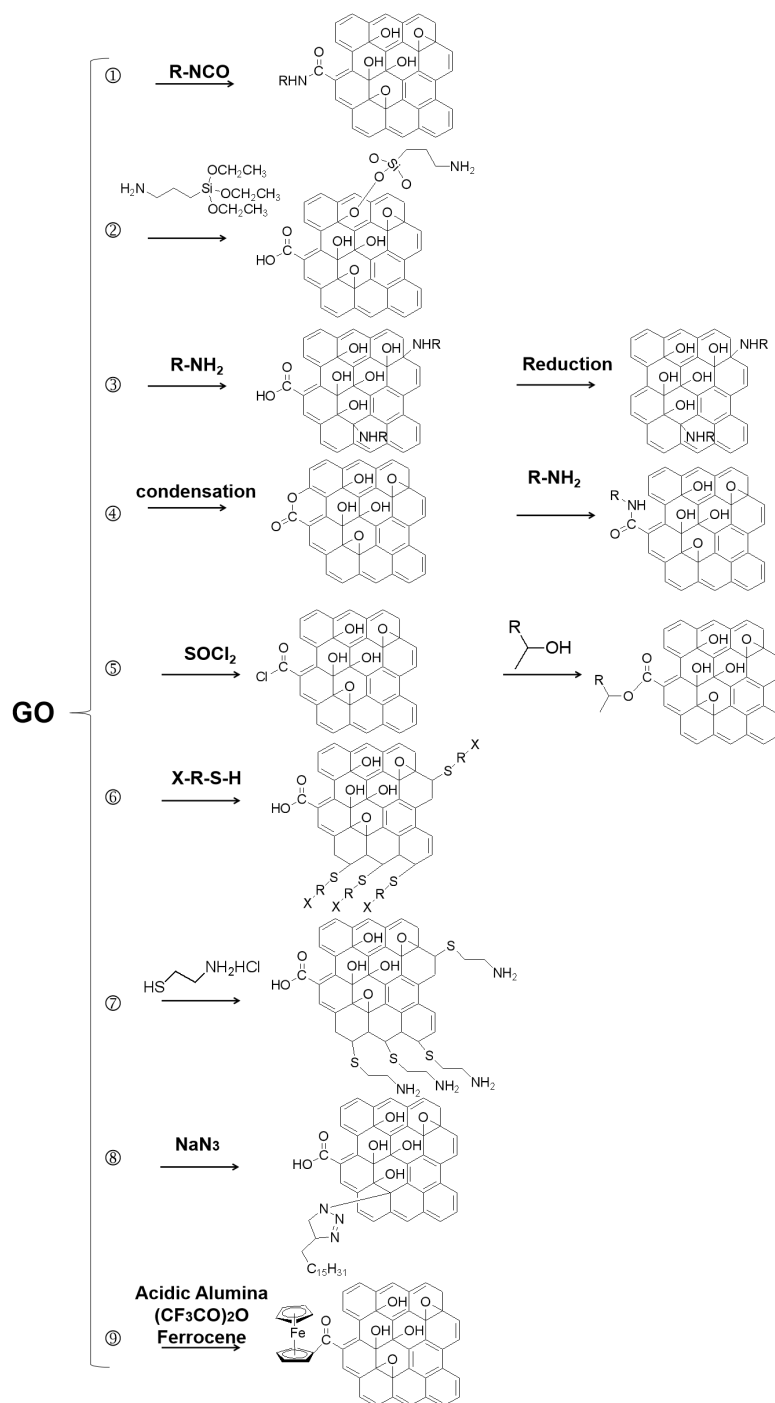


Figure 2. ① Reaction of graphene oxide with isocyanate groups [1], ② coupling reaction of graphene oxide and silane [2], ③ preparation of alkylated graphene [3], ④ condensation reaction of graphene oxide and amino group-containing compound to prepare functionalized graphene [4], ⑤ modified graphene oxide by nucleophilic substitution reaction of acid chloride [5], ⑥ ⑦ mercapto-olefinic click-chemical reaction to prepare functionalized graphene [6], ⑧ to prepare alkylation by alkyne/azido click reaction Graphene [7], ⑨ Friedel-Crafts acylation to prepare functionalized graphene [8]

图 2. ① 氧化石墨烯和含异氰酸酯基团的反应[1], ② 氧化石墨烯和硅烷的偶联反应[2], ③ 烷基化石墨烯的制备示意图[3], ④ 氧化石墨烯和含氨基化合物的缩合反应制备功能化的石墨烯[4], ⑤ 通过酰氯的亲核取代反应改性氧化石墨烯[5], ⑥ ⑦ 巯基 - 烯点击化学反应制备功能化的石墨烯[6], ⑧ 通过炔/叠氮的点击反应制备了烷基化的石墨烯[7], ⑨ 利用 Friedel-Crafts 酰基化制备功能化石墨烯[8]

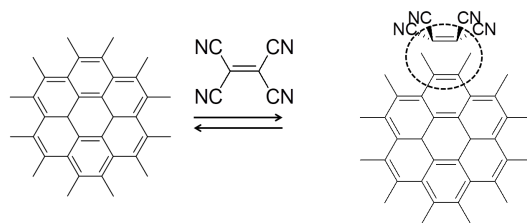


Figure 3. Schematic diagram of Diels-Alder reaction of graphene and tetracyanoethylene [9]

图 3. 石墨烯和四氰乙烯 Diels-Alder 反应的示意图[9]

“Graft-from”一般是指将引发剂或可聚合单体负载于石墨烯或氧化石墨烯表面，然后在表面引发聚合制备聚合物改性石墨烯或氧化石墨烯。Kan 等将利用氧化石墨烯表面存在的自由基作为引发剂通过表面自由基引发聚合的方法将功能化丙烯酸酯单体和苯乙烯单体接枝到氧化石墨烯表面，制备了高分子刷改性氧化石墨烯[11]，分析表面石墨烯表面覆盖了一层含给功能化基团的聚合物分子刷，石墨烯表面每平方微米 1.59×10^4 个聚合物链，改性后的石墨烯根据高分子链结构的不同在有机溶剂、水和高分子树脂中具有良好的分散性。Ruoff 实验室通过表面原子转移自由基聚合(ATRP)制备了聚苯乙烯和聚丙烯酸酯接枝石墨烯[12]，改性后的石墨烯在 DMF 溶液中表现出良好的分散性。张等利用可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT)制备聚乙烯吡啶接枝氧化石墨烯[13]，改性的氧化石墨烯在有机溶媒中具有良好的分散性，可以通过旋涂或印刷方法制备石墨烯聚乙烯吡啶的光电薄膜器件。Zhang 等通过表面引发开环易位聚合制备了聚降冰片烯接枝的氧化石墨烯[14]，提高了氧化石墨烯在氯仿，四氢呋喃等溶剂中的分散性(图 4 所示)。

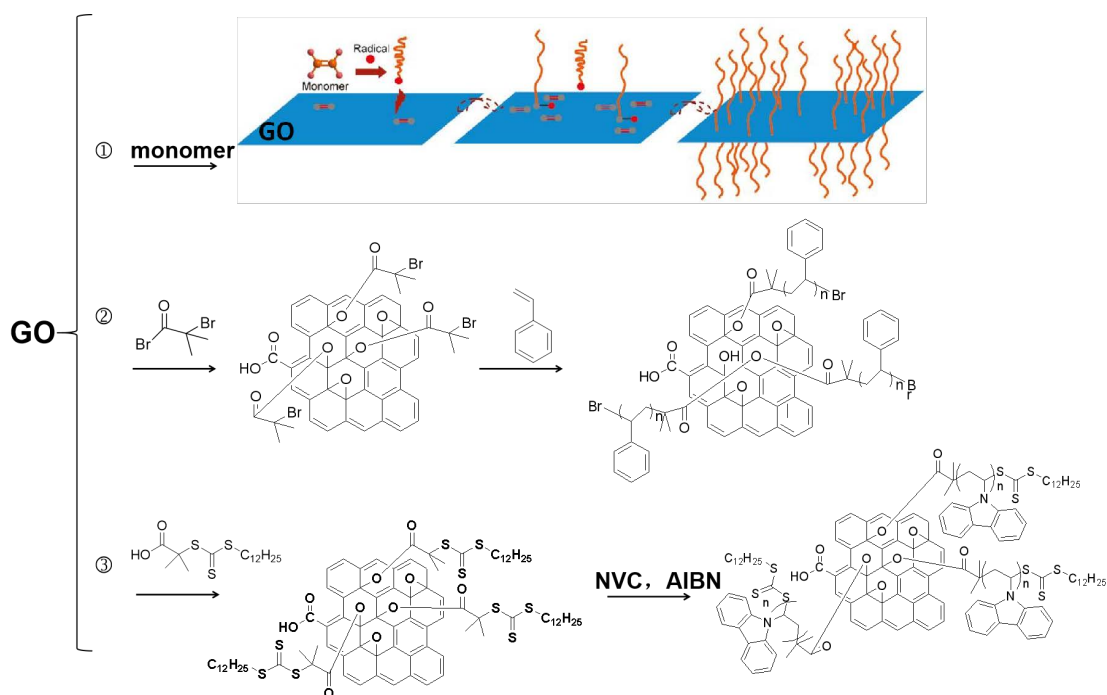


Figure 4. ① Surface polymer brush modified graphene oxide [11], ② Surface initiated atom transfer radical (ATRP) polymerization to prepare polystyrene molecular brush modified graphene oxide [12], ③ surface initiated reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization (RAFT) to prepare polyvinyl carbazole modified graphite oxide Alkene [13]

图 4. ① 表面高分子刷改性氧化石墨烯[11]，② 表面引发原子转移自由基(ATRP)聚合制备聚苯乙烯分子刷改性的氧化石墨烯[12]，③ 表面引发可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT)制备聚乙烯基吡啶修饰的氧化石墨烯[13]

“Graft-to”是指先合成大分子，然后通过大分子上的功能化基团和石墨烯或氧化石墨烯基团反应形成高分子改性石墨烯。高超等首先利用氧化石墨和含氨基的叠氮化合物反应，得到叠氮改性氧化石墨烯，然后和炔基封端的聚乙二醇和聚苯乙烯通过 click 反应得到聚合物刷改性的氧化石墨烯。改性后的氧化石墨烯在有机溶剂(如二氯甲烷和氯仿等)中具有良好的分散性[15]。Thomas 等利用三硫碳酸酯做为引发剂通过可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT)，制备了三硫碳酸酯封端的聚丙烯酰胺，然后在甲胺的作用下水解得到含硫自由基封端的聚丙烯酰胺，最后和氧化石墨烯上的环氧反应得到聚丙烯酰胺接枝的氧化石墨烯[16]。Xu 等报道了聚乙二醇接枝石墨烯作为药物载体的方法[17]。首先通过多羟基的聚乙二醇制备含有多氨基封端的聚乙二醇，然后和氧化石墨烯的羧基发生缩合反应制备具有良好生物相容性的水溶性石墨烯。Yuan 报道了通过 Diels-Alder 反应制备了具有较好分散性的石墨烯功能化复合物[18]，他们首先制备含环戊二烯封端的聚乙二醇甲醚，然后在 80℃下和氧化石墨烯反应 24 h 后得到改性氧化石墨烯。海洋蚌类分泌的多巴胺可以黏附在无机、有机材料表面黏附。Mengnan 等合成了钛酸钡@聚多巴胺@氧化石墨烯多层核-壳杂化物。将 BT @ PDA @ GO 多层核-壳杂化物掺入 NBR 基质中以制备介电弹性体复合物。结果表明，填充 BT @ PDA @ GO 的 NBR 复合材料的介电常数在 1 kHz 时达到 15，比纯 NBR 大约 170%，而在 1 kHz 时介电损耗仅为 0.02 左右。此外，BT @ PDA @ GO/NBR 复合材料在 35 kV/mm 的电场下表现出 8.6% 的大致动应变，在相同电场下表现为纯 NBR (4.2%) 的约 200%。该研究有助于建立获得高性能介电弹性体致动器的新策略[19] (图 5 所示)。

3. 石墨烯的物理改性

3.1. 含芳香环的 π 系分子改性石墨烯

石墨烯具有平面六边形点阵结构，具有离域大 π 键。由于其高度共轭体系，石墨烯易于与有 π - π 共轭结构或者含有芳香结构的小分子、聚合物发生相互作用。 π - π 相互作用是目前超分子组装领域最为关注的非共价相互作用，也是目前在石墨烯改性方面研究比较多的领域。在保持石墨烯本征结构不变的同时，增加其溶剂或树脂基体的分散性。

Hao 等利用具有芳香结构的 7,7,8,8-四氰基苯醌二甲烷(TCNQ)和石墨烯的 π - π 相互作用，得到能够分散于水或强极性有机溶剂(如 DMF 和 DMSO)中的改性石墨烯[20]。石高全等将 1-苊丁酸(PB)和氢氧化钠加入氧化石墨烯中，进一步用水合肼在 80℃下进行还原反应得到了 PB 功能化的石墨烯薄膜，电导率达到 2×10^2 S/m [21]。

导电高分子是具有共轭 π 键的高分子，利用导电高分子和石墨烯片层的 π - π 相互作用可以提高石墨烯的分散和功能性。石高全等制备了磺酸化聚苯胺(SPANI)改性石墨烯的复合材料[22]，这种复合材料在高浓度下(>1 mg/mL)依然能在水中有良好分散性，且改性后的石墨烯表现出很高电导率、电催化活性和稳定性，在电催化、电化学传感方面有着巨大的应用前景。赵海超等制备了可溶性聚丁基苯胺，利用聚丁基苯胺和石墨烯片层的相互作用提高石墨烯在环氧树脂中的分散性和相容性[23]。他们还利用聚吡咯纳米粒子和石墨烯片层的 π - π 相互作用，对提高石墨烯二维纳米片在水中分散性做了系统研究[24]。

一些由阴阳离子所组成的和具有芳香结构的盐，它们是在室温下呈现液态的等离子液体，如咪唑盐和吡咯盐，人们可以利用离子与石墨烯片层表面的特殊相互作用，制备片层间距增大甚至达到剥离状态的石墨烯。目前报道比较多的是超声研磨法、热剥离法、电化学法和微波法剥离法。

石墨烯片层和离子液体间的非共价键作用，能够有效阻止石墨烯片的重新团聚。Wang 等报道了利用离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑双(三氟甲磺酰基)亚胺盐超声剥离石墨片，得到了低缺陷且层数小于 5 的石墨烯[25]。Chabal 等利用 N,N,N'-三丁基-N-辛胺甲烷磺酸等铵基离子液体铵盐插入到氧化石墨烯片层之中，

使氧化石墨烯片层实现剥离, 后又经离心、搅拌、超声和高温还原等处理手段, 得到了离子液体稳定的石墨烯[26]。

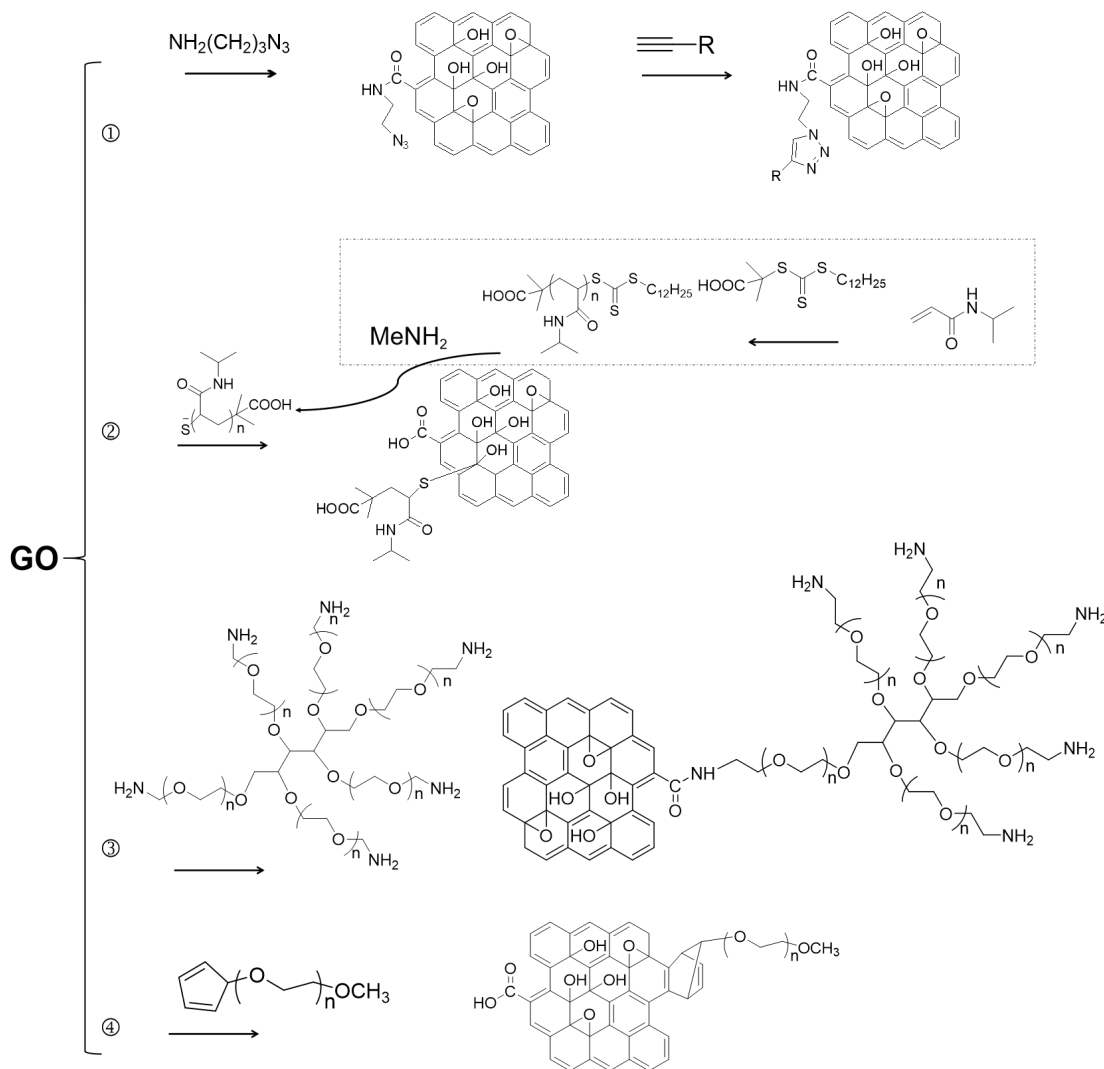


Figure 5. ① Click chemical reaction to prepare polymer-grafted graphene [15], ② RAFT reaction to prepare polyacrylamide grafted graphene [16], ③ preparation of polyethylene glycol modified graphene [17], ④ preparation of Polyethylene glycol modified graphene by Diels-Alder reaction [18]

图 5. ① 点击化学反应制备高分子接枝的石墨烯[15], ② RAFT 反应制备聚丙烯酰胺接枝的氧化石墨烯[16], ③ 聚乙二醇改性石墨烯的制备[17], ④ Diels-Alder 反应制备聚乙二醇改性石墨烯[18]

可以利用在外加电场条件下离子液体中的阴阳离子能够迁移的现象, 科研人员将离子液体或含有离子液体的混合液为电解液, 通过外加电场, 而使石墨作为电极棒的电极发生剥离, 制备石墨烯, 该法一步即可得到产品, 不会在石墨烯表面引入大量缺陷, 但得到的石墨烯片侧向尺度从纳米到微米不等。Lu 等对离子液体的电化学剥离过程提出了 3 阶段机理: 电化学氧化、插层膨胀及石墨电极的剥离[27]。

利用微波作用下离子液体与石墨烯片层之间的能量传递可以促进石墨烯片层的剥离, 低功率微波不会破坏石墨烯片层的完整性。Yu 等将膨胀石墨与离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑过硫酸盐混合, 在微波条件下制备出质量高、收率高、低氧化程度、低缺陷、大侧向尺度的石墨烯[28]。

3.2. 表面活性剂分散石墨烯

表面活性剂是一类能显著降低表(界)面张力的物质。其分子一端为亲水的极性基团,另一端为亲油的非极性基团。可以吸附在纳米尺度石墨烯表面形成不同的胶束形态,阻止石墨烯的团聚。杨晓宁等运用分子动力学模拟,研究了十二烷基磺酸钠(SDS)在石墨烯表面的自组装行为[29],模拟结果显示在纯水和电解质溶液中,SDS的表面自组装结构形态与石墨烯的结构层数有关,增加石墨烯的层数能够加大吸附表面活性剂向溶液中的伸展程度,使表面活性剂自组装结构膨胀。此外电解质能够导致SDS表面活性剂在石墨烯表面吸附形态由多层结构向半圆胶束转化。SDS/石墨烯超分子复合物的悬浮密度随石墨烯层数的增加呈近似线性增加。

Smith等研究了使用12种离子型和中性表面活性剂包括离子型表面活性剂和中性表面活性剂石墨烯在水中的分散行为[30](图6、表1所示)。分析表明在较低的表面活性剂浓度下石墨烯也可以稳定分散在水中,不同类型的分散剂对石墨烯的尺寸、层数等影响很小,但分散剂对石墨烯在水中的分散浓度有影响,并且表面活性剂能够调控石墨烯表面的电动电位,对于离子型表面活性剂来说,表面活性剂的浓度和稳定石墨烯的静电势垒成正比;而非离子表面活性剂的浓度和稳定石墨烯的斥力势垒呈线性关系。Guardia等研究了各种表面活性剂在水中对于石墨烯的分散能力[31],离子型表面活性剂吸附在石墨烯表面依靠静电斥力稳定石墨烯,而非离子表面活性主要依靠疏水基团和石墨烯表面的相互作用,并利用亲水基团增加其在水中的分散性。研究结果表明非离子表面活性的分散能力一般高于离子型表面活性剂,其中Pluronic三嵌段表面活性剂具有最高的分散能力。

4. 石墨烯的元素掺杂改性

元素掺杂可以改变半导体的基本性质,从而获得特殊的光、电、磁学性能。石墨烯的元素掺杂一般是指在石墨烯的晶格中引入杂原子替换掉石墨烯平面六角晶格中的碳原子,并于邻近碳原子成键。元素掺杂石墨烯可以通过化学气相沉积(CVD)、等离子体、热处理、湿化学和电弧放电方法等制备。改性后的石墨烯可具有优异的电学与光学性质,有望拓展石墨烯在光电子器件领域的应用。

CVD法是一种制备石墨烯的重要方法,在气源中引入含氮、硫、硼等杂原子可以制备杂原子掺杂的石墨烯[32],由于氮硼等原子和碳原子的尺寸相似,氮和硼掺杂的量可以到达较高的含量(4.3 wt%) [33];通过气相沉积含杂原子的高分子来制备元素掺杂石墨烯的过程不需要高温气体,更加安全,如Kwon等将吡咯单体气体在铜基底表面聚合,然后通过化学气相沉积生成了氮含量为3.14%的掺杂石墨烯[34]。对于尺寸比较大的原子(如硅、硫、磷、氯、碘等)通过气相沉积法通常制备的石墨烯杂原子含量较低。Gao等将硫粉溶于己烷溶剂中作为前驱物在铜基底通过CVD法在铜基底制备了硫掺杂石墨烯,硫的掺杂含量小于0.6% [35]。

等离子处理需要较短的反应时间和较低的能源消耗,是制备元素掺杂石墨烯的一种有效方法,Jeong等用等离子处理石墨烯,然后再用氮等离子处理得到氮掺杂量最高达2.51 at%的石墨烯[36]。Wu等在CVD石墨烯表面通过氯气等离子处理可以得到氯含量8.5 at%的石墨烯[37]。Zhang等通过优化等离子表面处理的条件,如直流偏压和真空度等可以得到氯掺杂量高达45.3%的石墨烯[38]。Li等用氨气在电弧放电作用下制备了1 at%氮掺杂的石墨烯[39],研究发现氨气不仅作为氮源同时能够通过分解产生的氢气终止边界悬挂的碳形成富勒烯。另外利用硼氢化物和氢气作用反应气体同样可得到硼掺杂石墨烯,其含量一般低于3 at% [40]。

氧化石墨烯含有丰富的氧官能团和很多缺陷,可以作为活性中心,通过热处理可以恢复碳原子的 sp^2 结构,同时可以引入其他杂原子。如Li等在氨气存在下热处理氧化石墨烯过程中发现热处理温度是决定掺杂效率和碳氮价态构象的主要因素[41]。除了用氨气掺杂石墨烯外,利用苯胺[42]、聚苯胺[43]、聚吡

咯[44]、氨脒[45]和双氰胺[46]等作为氮源同样可以得到氮掺杂为 2%~18%的石墨烯，另外含氮和磷的离子液体的表面张力和表面能和石墨烯相近，可以作为掺杂氮源，如 Liu 等利用含氮的离子液体在 400℃下和石墨烯发生电解反应可以制备氮掺杂量大 22.1%的石墨烯[47]，研究发现氮的化学构象和离子液体的粘度和电荷特性相关。

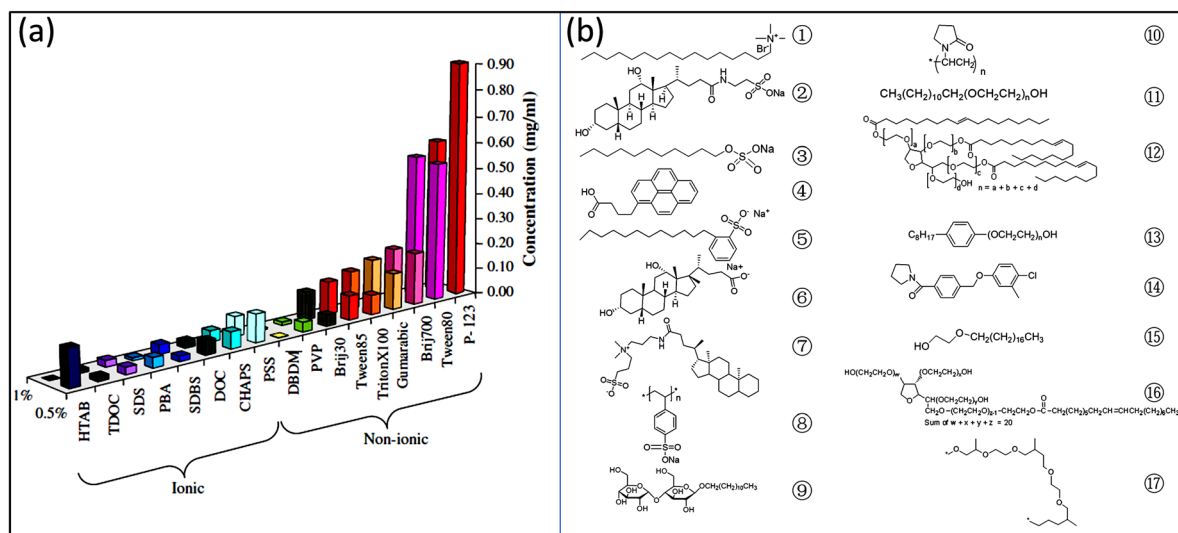


Figure 6. Dispersion ability of surfactant to graphene (a) and its structure (b) [30]

图 6. 表面活性剂对石墨烯的分散能力(a)及其结构(b) [30]

Table 1. The name and abbreviation of the surfactant [30]

表 1. 表面活性剂的名称与简称[30]

serial number	Acronym	English name	Chinese name
①	HTAB	Hexadecyltrimethylammonium bromide	十六烷基三甲基溴化铵
②	TDOC	Sodium taurodeoxycholate hydrate	牛磺酸脱氧胆酸钠水合物
③	SDS	Sodium dodecyl sulphate	十二烷基硫酸钠
④	PBA	1-Pyrenebutyric acid	1-芘丁酸
⑤	SDBS	Sodium dodecylbenzene-sulfonate	十二烷基苯磺酸钠
⑥	DOC	Sodium deoxycholate	脱氧胆酸钠
⑦	CHAPS	3-[(3-Cholamidopropyl)dimethyl ammonio]-1-propanesulfonate	3-(3-(胆酰胺基丙基)二甲氨基-1-丙磺酸盐
⑧	PSS	Poly(sodium 4-styrenesulfonate)	聚(4-苯乙烯磺酸钠)
⑨	DBDM	n-Dodecyl β-D-maltoside	十二烷基-β-D-麦芽糖苷
⑩	PVP	Polyvinylpyrrolidone	交联聚乙烯基吡咯烷酮
⑪		Brij 30	Brij® L4 聚氧乙烯月桂醚
⑫		Tween 85	聚山梨醇酯-85
⑬		Triton X-100	曲拉通 X-100
⑭		Gum arabic from acacia tree	阿拉伯胶
⑮		Brij 700	聚氧乙烯硬脂酸酯
⑯		Tween 80	吐温 80
⑰	P-123	Pluronic® P-123	聚(乙二醇)-block-聚(丙二醇)-block-聚(乙二醇)

利用氧化石墨烯在水或有机溶剂中的良好分散性,可以利用湿化学方法在溶液中和反应性的杂原子前驱物反应制备元素掺杂石墨烯。如 Ruoff 等利用水合肼在水中还原氧化石墨烯的同时,在石墨烯的边缘处形成吡啶而得到氮掺杂石墨烯[48]。同样利用其它含胺化合物(如氨水[49]、尿素[50]、脂肪胺[51]、胺[52]、羟基胺[53]等)作为还原剂同样也可以得到不同程度氮掺杂石墨烯。Garrido 等在氯化氢的水溶液中利用水热合成不同卤素掺杂的石墨烯[54]。另外 Wu 等三氟化硼胺化合物在水热合成条件下得到氮(3.0 at%)和硼(0.6 at%)共同掺杂的石墨烯,在超级电容器中可以显著提高离子和电子的传输[55]。

5. 结论与展望

化学改性(共价键改性)、物理改性(非共价键改性)以及元素掺杂改性使得石墨烯及氧化石墨烯制备和应用不断取得突破性进展,科学研究者已经利用石墨烯独特的力学、阻隔和导电性能,制备了一系列性能优异的功能性纳米材料、聚合物纳米复合材料、海洋及大气甚至太空环境防腐涂层。迄今为止,石墨烯已经被成功地引入一系列如环氧树脂、聚甲基丙烯酸甲酯、聚烯烃等聚合物基体中,为了获得与多种基体更为良好的相互作用和相容性,如何功能化石墨烯表面、设计、调控其与聚合物基体间的界面作用力仍是此领域亟待解决的问题;石墨烯的表面改性涉及到有机化学、高分子化学、无机化学,生物化学等众多学科交叉领域,改性后的石墨烯所带有的性能和结构的关系有许多方面仍不明确,有待于科学工作者进一步的研究和探索。

人类科学的进步都是跟材料的发展关联到一起的。石墨烯作为未来产业之一,人们对其在材料领域的革命寄予厚望。我们虽然还处于石墨烯时代的前半期,但已经有很多研究在产业化的边缘,并且石墨烯在中国的产业化已经逐渐靠近世界领先水平,希望中国石墨烯产业未来能够引领并且将持续引领世界石墨烯产业的发展。

基金项目

项目受中国科学院“百人计划”(Y60707WR04),浙江省自然科学基金(LY16B040004)资助。

参考文献

- [1] Stankovich, S., Piner, R.D., Nguyen, S.T., *et al.* (2006) Synthesis and Exfoliation of Isocyanate-Treated Graphene Oxide Nanoplatelets. *Carbon*, **44**, 3342-3347. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.06.004>
- [2] Xu, Z., Zhang, J., Shan, M., *et al.* (2014) Organosilane-Functionalized Graphene Oxide for Enhanced Antifouling and Mechanical Properties of Polyvinylidene Fluoride Ultrafiltration Membranes. *Journal of Membrane Science*, **458**, 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.01.050>
- [3] Bourlinos, A.B., Gournis, D. and Petridis, D. (2003) Graphite Oxide: Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids. *Langmuir*, **19**, 6050-6055. <https://doi.org/10.1021/la026525h>
- [4] Rani, S., Kumar, M., Kumar, R., *et al.* (2014) Characterization and Dispersibility of Improved Thermally Stable Amide Functionalized Graphene Oxide. *Materials Research Bulletin*, **60**, 143-149. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.07.019>
- [5] Xu, C., Wang, X., Wang, J., *et al.* (2010) Synthesis and Photoelectrical Properties of β -Cyclodextrin Functionalized Graphene Materials with High Bio-Recognition Capability. *Chemical Physics Letters*, **498**, 162-167. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.08.060>
- [6] Zhao, K., Wang, Y., Wang, W., *et al.* (2018) Moisture Absorption, Perspiration and Thermal Conductive Polyester Fabric Prepared by Thiol-Ene Click Chemistry with Reduced Graphene Oxide Finishing Agent. *Journal of Materials Science*, **53**, 14262-14273. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2671-z>
- [7] Salvio, R., Krabbenborg, S., Naber, W.J.M., *et al.* (2009) The Formation of Large-Area Conducting Graphene-Like Platelets. *Chemistry: A European Journal*, **15**, 8235-8240. <https://doi.org/10.1002/chem.200900661>
- [8] Avinash, M.B., Subrahmanyam, K.S., Sundarayya, Y., *et al.* (2010) Covalent Modification and Exfoliation of Graphene Oxide Using Ferrocene. *Nanoscale*, **2**, 1762-1766. <https://doi.org/10.1039/c0nr00024h>

- [9] Ji, Z., Chen, J., Huang, L., *et al.* (2015) High-Yield Production of Highly Conductive Graphene via Reversible Covalent Chemistry. *Chemical Communications*, **51**, 2806-2809. <https://doi.org/10.1039/C4CC09144B>
- [10] Yuan, C., Chen, W. and Yan, L. (2012) Amino-Grafted Graphene as a Stable and Metal-Free Solid Basic Catalyst. *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 7456-7460. <https://doi.org/10.1039/c2jm30442b>
- [11] Kan, L., Xu, Z. and Gao, C. (2011) General Avenue to Individually Dispersed Graphene Oxide-Based Two-Dimensional Molecular Brushes by Free Radical Polymerization. *Macromolecules*, **44**, 444-452. <https://doi.org/10.1021/ma102371d>
- [12] Lee, S.H., Dreyer, D.R., An, J., *et al.* (2010) Polymer Brushes via Controlled Surface Initiated Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) from Graphene Oxide. *Macromolecular Rapid Communications*, **31**, 281-288. <https://doi.org/10.1002/marc.200900641>
- [13] Zhang, B., Chen, Y., Xu, L., *et al.* (2011) Growing Poly(N-vinylcarbazole) from the Surface of Graphene Oxide via RAFT Polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **49**, 2043-2050. <https://doi.org/10.1002/pola.24633>
- [14] Zhang, Q., Li, Q., Xiang, S., *et al.* (2014) Covalent Modification of Graphene Oxide with Polynorbornene by Surface-Initiated Ring-Opening Metathesis Polymerization, *Polymer*, **55**, 6044-6050. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.09.049>
- [15] Kou, L., He, H. and Gao, C. (2010) Click Chemistry Approach to Functionalize Two-Dimensional Macromolecules of Graphene Oxide Nanosheets. *Nano-Micro Letters*, **2**, 177-183. <https://doi.org/10.1007/BF03353638>
- [16] Thomas, H.R., Phillips, D.J., Wilson, N.R., *et al.* (2015) One-Step Grafting of Polymers to Graphene Oxide. *Polymer Chemistry*, **6**, 8270-82745. <https://doi.org/10.1039/C5PY01358E>
- [17] Xu, Z., Wang, S., Li, Y., *et al.* (2014) Covalent Functionalization of Graphene Oxide with Biocompatible Poly(ethylene glycol) for Delivery of Paclitaxel. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**, 17268-17276. <https://doi.org/10.1021/am505308f>
- [18] Yuan, J., Chen, G., Weng, W., *et al.* (2012) One-Step Functionalization of Graphene with Cyclopentadienyl-Capped Macromolecules via Diels-Alder "Click" Chemistry. *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 7929-7936. <https://doi.org/10.1039/c2jm16433g>
- [19] Mengnan, R., Yang, D., Wenli, G., *et al.* (2018) Mussel-Inspired Synthesis of Barium Titanate@poly(dopamine)@graphene Oxide Multilayer Core-Shell Hybrids for High-Performance Dielectric Elastomer Actuator, *Materials Letters*, **219**, 109-113. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.02.038>
- [20] Hao, R., Qian, W., Zhang, L., *et al.* (2008) Aqueous Dispersions of TCNQ-Anion-Stabilized Graphene Sheets. *Chemical Communications*, **48**, 6576-6578. <https://doi.org/10.1039/b816971c>
- [21] Xu, Y., Bai, H., Lu, G., *et al.* (2008) Flexible Graphene Films via the Filtration of Water-Soluble Noncovalent Functionalized Graphene Sheets. *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 5856-5857. <https://doi.org/10.1021/ja800745y>
- [22] Bai, H., Xu, Y., Zhao, L., *et al.* (2009) Non-Covalent Functionalization of Graphene Sheets by Sulfonated Polyaniline. *Chemical Communications*, **13**, 1667-1669. <https://doi.org/10.1039/b821805f>
- [23] Chen, C., Qiu, S., Cui, M., *et al.* (2017) Achieving High Performance Corrosion and Wear Resistant Epoxy Coatings via Incorporation of Noncovalent Functionalized Grapheme. *Carbon*, **114**, 356-366. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.12.044>
- [24] Qiu, S., Li, W., Zheng, W., *et al.* (2017) Synergistic Effect of Polypyrrole-Intercalated Graphene for Enhanced Corrosion Protection of Aqueous Coating in 3.5% NaCl Solution. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 34294-34304. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b08325>
- [25] Wang, X., Fulvio, P.F., Baker, G.A., *et al.* (2010) Direct Exfoliation of Natural Graphite into Micrometre Size Few Layers Graphene Sheets Using Ionic Liquids. *Chemical Communications*, **46**, 4487-4489. <https://doi.org/10.1039/c0cc00799d>
- [26] Acik, M., Dreyer, D.R., Bielawski, C.W., *et al.* (2012) Impact of Ionic Liquids on the Exfoliation of Graphite Oxide. *Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 7867-7873. <https://doi.org/10.1021/jp300772m>
- [27] Lu, J., Yang, J., Wang, J., *et al.* (2009) One-Pot Synthesis of Fluorescent Carbon Nanoribbons, Nanoparticles, and Graphene by the Exfoliation of Graphite in Ionic Liquids. *ACS Nano*, **3**, 2367-2375. <https://doi.org/10.1021/nn900546b>
- [28] Yu, Y., Han, Z., Zhang, Y., *et al.* (2016) Synthesis of High-Quality Graphene Sheets in Task-Specific Ionic Liquids and Their Photocatalytic Performance. *New Journal of Chemistry*, **40**, 3147-3154. <https://doi.org/10.1039/C5NJ03112E>
- [29] 杨晓宇. SDS 表面活性剂在纳米尺度多层石墨烯的吸附自组装分子模拟[J]. 化工学报, 2015, 66(7): 2709-2717.
- [30] Smith, R.J., Lotya, M. and Coleman, J.N. (2010) The Importance of Repulsive Potential Barriers for the Dispersion of Graphene Using Surfactants. *New Journal of Physics*, **12**, 135-141. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/12/12/125008>

- [31] Guardia, L., Fernández-Merino, M.J., Paredes, J.I., *et al.* (2011) High-Throughput Production of Pristine Graphene in an Aqueous Dispersion Assisted by Non-Ionic Surfactants. *Carbon*, **49**, 1653-1662. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.12.049>
- [32] Chang, C.K., Kataria, S., Kuo, C.C., *et al.* (2013) Band Gap Engineering of Chemical Vapor Deposited Graphene by in Situ BN Doping. *ACS Nano*, **7**, 1333-1341. <https://doi.org/10.1021/nn3049158>
- [33] Wu, T.R., Shen, H.L., Cheng, B., *et al.* (2012) Nitrogen and Boron Doped Monolayer Graphene by Chemical Vapor Deposition Using Polystyrene, Urea and Boric Acid. *New Journal of Chemistry*, **36**, 1385-1391. <https://doi.org/10.1039/c2nj40068e>
- [34] Kwon, Q.S., Park, S.J., Hong, J.Y., *et al.* (2012) Flexible FET-Type VEGF Aptasensor Based on Nitrogen-Doped Graphene Converted from Conducting Polymer. *ACS Nano*, **6**, 1486-1493. <https://doi.org/10.1021/nn204395n>
- [35] Gao, H., Liu, Z., Song, L., *et al.* (2012) Synthesis of S-Doped Graphene by Liquid Precursor. *Nanotechnology*, **23**, Article ID: 275605. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/27/275605>
- [36] Jeong, H.M., Lee, J.W., Shin, W.H., *et al.* (2011) Nitrogen-Doped Graphene for High-Performance Ultracapacitors and the Importance of Nitrogen-Doped Sites at Basal Planes. *Nano Letters*, **11**, 2472-2477. <https://doi.org/10.1021/nl2009058>
- [37] Wu, J., Xie, M., Li, Y.G., *et al.* (2011) Controlled Chlorine Plasma Reaction for Noninvasive Graphene Doping. *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 19668-19671. <https://doi.org/10.1021/ja2091068>
- [38] Zhang, X., Wang, H., Song, Y., *et al.* (2013) Impact of Chlorine Functionalization on High-Mobility Chemical Vapor Deposition Grown Graphene. *ACS Nano*, **7**, 7262-7270. <https://doi.org/10.1021/nn4026756>
- [39] Li, N., Wang, Z.Y., Zhao, K.K., *et al.* (2010) Large Scale Synthesis of N-Doped Multi-Layered Graphene Sheets by Simple Arc-Discharge Method. *Carbon*, **48**, 255-259. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.09.013>
- [40] Panchakarla, L.S., Subrahmanyam, K.S., Saha, S.K., *et al.* (2009) Synthesis, Structure, and Properties of Boron and Nitrogen-Doped Graphene. *Advanced Materials*, **21**, 4726-4730. <https://doi.org/10.1002/adma.200901285>
- [41] Li, X.L., Wang, H.L., Robinson, J.T., *et al.* (2009) Simultaneous Nitrogen Doping and Reduction of Graphene Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 15939-15944. <https://doi.org/10.1021/ja907098f>
- [42] Sheng, Z.H., Shao, L., Chen, J.J., *et al.* (2011) Catalyst-Free Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene via Thermal Annealing Graphite Oxide with Melamine and Its Excellent Electrocatalysis. *ACS Nano*, **5**, 4350-4358. <https://doi.org/10.1021/nn103584t>
- [43] Lin, Z.Y., Waller, G.H., Liu, Y., *et al.* (2013) Simple Preparation of Nanoporous Few-Layer Nitrogen-Doped Graphene for Use as an Efficient Electrocatalyst for Oxygen Reduction and Oxygen Evolution Reactions. *Carbon*, **53**, 130-136. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.10.039>
- [44] Lai, L., Potts, J.R., Zhan, D., *et al.* (2012) Exploration of the Active Center Structure of Nitrogen-Doped Graphene-Based Catalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Energy & Environmental Science*, **5**, 7936-7942. <https://doi.org/10.1039/c2ee21802j>
- [45] Hou, S., Cai, X., Wu, H., *et al.* (2013) Nitrogen-Doped Graphene for Dye-Sensitized Solar Cells and the Role of Nitrogen States in Triiodide Reduction. *Energy & Environmental Science*, **6**, 3356-3362. <https://doi.org/10.1039/c3ee42516a>
- [46] Choi, C., Chung, M., Park, S., *et al.* (2013) Enhanced Electrochemical Oxygen Reduction Reaction by Restacking of N-Doped Single Graphene Layers. *RSC Advances*, **3**, 4246-4253. <https://doi.org/10.1039/c3ra23180a>
- [47] Liu, J., Chang, H., Truong, Q.D., *et al.* (2013) Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene by Pyrolysis of Ionic-Liquid-Functionalized Graphene. *Journal of Materials Chemistry C*, **1**, 1713-1716. <https://doi.org/10.1039/c3tc00191a>
- [48] Park, S., Hu, Y., Hwang, J.O., *et al.* (2012) Chemical Structures of Hydrazine-Treated Graphene Oxide and Generation of Aromatic Nitrogen Doping. *Nature Communications*, **3**, 638. <https://doi.org/10.1038/ncomms1643>
- [49] Jiang, B., Tian, C., Wang, L., *et al.* (2012) Highly Concentrated, Stable Nitrogen-Doped Graphene for Supercapacitors: Simultaneous Doping and Reduction. *Applied Surface Science*, **258**, 3438-3443. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.11.091>
- [50] Sun, L., Wang, L., Tian, C., *et al.* (2012) Nitrogen-Doped Graphene with High Nitrogen Level via a One-Step Hydrothermal Reaction of Graphene Oxide with Urea for Superior Capacitive Energy Storage. *RSC Advances*, **2**, 4498-4506. <https://doi.org/10.1039/c2ra01367c>
- [51] Lee, J.W., Ko, J.M. and Kim, J. (2012) Hydrothermal Preparation of Nitrogen-Doped Graphene Sheets via Hexamethylenetetramine for Application as Supercapacitor Electrodes. *Electrochimica Acta*, **85**, 459-466. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.08.070>
- [52] Zhang, Y., Fugane, K., Mori, T., *et al.* (2012) Wet Chemical Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene towards Oxygen

Reduction Electrocatalysts without High-Temperature Pyrolysis. *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 6575-6580.
<https://doi.org/10.1039/c2jm00044j>

- [53] Chang, Y., Han, G., Yuan, J., *et al.* (2013) Using Hydroxylamine as a Reducer to Prepare N-Doped Graphene Hydrogels Used in High-Performance Energy Storage. *Journal of Power Sources*, **238**, 492-500.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.04.074>
- [54] Ballesteros-Garrido, R., Baldovi, H., Latorre-Sanchez, M., *et al.* (2013) Photocatalytic Hydrogen Generation from Water-Methanol Mixtures Using Halogenated Reconstituted Graphenes. *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 11728-11734. <https://doi.org/10.1039/c3ta11918a>
- [55] Wu, Z.S., Winter, A., Chen, L., *et al.* (2012) Three-Dimensional Nitrogen and Boron Co-Doped Graphene for High-Performance All-Solid-State Supercapacitors. *Advanced Materials*, **24**, 5130-5135.
<https://doi.org/10.1002/adma.201201948>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org