

表面活性剂辅助的水相剥离法 制备石墨烯研究进展

张帆^{1,2}, 叶辰², 崔乃元², 郭沛², 吴明亮²,
吕乐², 林正得², 詹肇麟¹

(1.昆明理工大学 材料科学与工程学院, 昆明 650093; 2.中国科学院宁波材料技术与工程研究所 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室 浙江省海洋材料与防护技术重点实验室表面事业部, 浙江宁波 315201)

摘要: 表面活性剂辅助水相剥离法是一种制备较高质量石墨烯的方法。概述了表面活性剂辅助的水相剥离方法的技术优势, 包括方法绿色环保、便于规模化、所得石墨烯质量高和产量大等特点。在此基础上, 重点综述了近年来不同种类表面活性剂辅助水相剥离石墨烯的研究进展, 其中离子型表面活性剂辅助剥离石墨烯, 包括烷基阴离子表面活性剂辅助剥离石墨、胆盐类表面活性剂辅助剥离石墨、苈衍生物辅助剥离石墨、阳离子型表面活性剂辅助剥离石墨等; 非离子性表面活性剂辅助剥离石墨, 包括聚乙烯吡咯烷酮辅助剥离石墨、聚醚表面活性剂辅助剥离石墨、聚乙烯基咪唑类高分子辅助水相剥离石墨等。针对各种形式的表面活性剂辅助水相剥离石墨方法, 分别从制备流程、表面活性剂物理化学性能、制得的石墨烯的结构与性能等方面进行了归纳与对比。最后展望了液相剥离制备石墨烯方法在未来的发展方向。

关键词: 表面活性剂; 石墨烯; 液相剥离; 水; 分散; 环境友好

中图分类号: TQ432 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)06-0020-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.06.002

Recent Advances in Surfactant Assisted Water-phase Exfoliation for Graphene Preparation

ZHANG Fan^{1,2}, YE Chen², CUI Nai-yuan², GUO Pei², WU Ming-liang²,
LYU Le², LIN Cheng-te², ZHAN Zhao-lin¹

(1.School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2.Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Division of Surface Engineering and Remanufacturing, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering of Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

收稿日期: 2018-10-31; 修订日期: 2019-03-05

Received: 2018-10-31; Revised: 2019-03-05

基金项目: 中国科学院科研装备研制项目(YZ201640); 浙江省公益项目(2016C31026); 宁波市科技重大专项(2016B10038, 2016S1002); 宁波市国际合作项目(2017D10016); 3315 团队-先进碳材料与工业化应用基金

Fund: the Project of the Chinese Academy of Sciences (YZ201640), Public Welfare Project of Zhejiang Province (2016C31026), Science and Technology Major Project of Ningbo (2016B10038 and 2016S1002), International S&T Cooperation Program of Ningbo (2017D10016), and the 3315 Program of Ningbo for financial support

作者简介: 张帆(1993—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为石墨烯分散。

Biography: ZHANG Fan (1993—), Female, Master, Research focus: graphene dispersion.

通讯作者: 詹肇麟(1964—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为表面改性技术、电极材料。邮箱: zl_zhan@sohu.com

Corresponding author: ZHAN Zhao-lin(1964—), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface modification technology, electrodematerial. E-mail:zl_zhan@sohu.com

ABSTRACT: Surfactant-assisted aqueous phase exfoliation is an effective method for preparing high-quality graphene. The advantages of surfactant-assisted aqueous phase exfoliation method were summarized, including environmentally-friendly, suitable for large-scale production and can easily obtained high quality and high yield of graphene. On this basis, the research progress of different surfactant-assisted aqueous phase exfoliation methods in recent years was reviewed. Among them, ionic surfactant-assisted exfoliation of graphene, including alkyl anionic surfactant-assisted exfoliation of graphite, biliary surfactant-assisted exfoliation of graphite and pyrene derivative-assisted exfoliation of graphite were emphasized. Non-ionic surfactant assisted graphene stripping, including polyvinyl pyrrolidone assisted graphite stripping, polyether surfactant assisted graphite stripping and polyvinyl imid-azole polymer assisted graphite stripping. The preparation process, physicochemical properties of surfactants and the structure and properties of prepared graphene were summarized and compared for various surfactant-assisted aqueous phase stripping methods. Finally, we prospected the development trend of liquid phase exfoliation method for preparing graphene.

KEY WORDS: surfactant; graphene; liquid-phase exfoliation; water; dispersion; environmentally friendly

石墨烯是一种典型的二维纳米材料,理论单层厚度仅为 0.34 nm,即为一个碳原子的尺寸。石墨烯单元结构是由 sp^2 杂化的碳原子紧密排列而成的蜂窝状晶体结构,可被认为是富勒烯、碳纳米管和石墨的基本单元^[1]。石墨烯具备很多优异的性质,如极高的理论电子迁移率 ($2 \times 10^5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$)^[2]、超大理论比表面积 ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$)^[3]、极高的室温热导率 ($5300 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$)^[4]、室温量子霍尔效应^[5-6]等。这些性质使石墨烯能够在传感器^[7-8]、发光二极管^[9]、场效应晶体管^[10]、超级电容器^[11-12]和锂离子电池^[13]等领域发挥重大作用。因此,如何大量制备高质量的石墨烯,成为业界的热点而广受关注。

目前,石墨烯的制备方法主要有五种:机械剥离法^[14]、氧化还原法^[15]、SiC 外延生长法^[16]、化学气相沉积法^[17]和液相剥离法^[18],不同制备方法的特点如图 1 所示。其中外延生长法和化学气相沉积法属于自下而上的方法,虽然能够获得高质量的石墨烯,但因其效率较低、生产成本较高、设备复杂的特点,在宏量制备石墨烯时受到很大限制。而机械剥离法、氧化还原法和液相剥离法属于自上而下的方法。机械剥离法是最初获得石墨烯的方法,能够获得接近理论状况的石墨烯,所得高质量单层石墨烯在研究石墨烯标准光谱图和表征高质量石墨烯基本性能方面有重大意义,然而该方法不能用于宏量制备石墨烯。氧化还原法能够宏量制备石墨烯,但是制备工艺中需要采用强氧化剂,会使石墨烯表面带上大量含氧官能团,破坏石墨烯的物理结构和完整性,会显著影响它的电学和热学性能。液相剥离法是目前能够实现大量制备石墨烯,同时对其本征结构损伤较小的制备方法。该方法在液相中利用溶剂分子、溶质分子或离子对石墨原料插层处理后,再施加强烈剪切作用力,克服石墨层间范德华力而剥离获得石墨烯。这一方法所得的剥离石墨烯产物能够以分散液或浆料的形式存在,运输和再使用过程十分方便,在涂料^[19-21]、导电油墨、复合材料、润滑剂^[22]等领域具有广泛的应用前景。

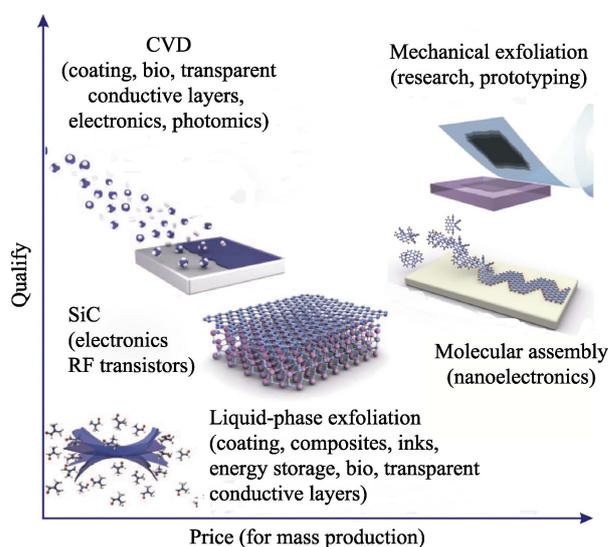


图 1 石墨烯的制备方法示意图^[23]
Fig.1 Schematic illustration of the preparation methods of graphene^[23]

液相剥离法常用的溶剂,包括水^[24-37]、各类有机溶剂^[38-41]、离子液体^[42-44]和超临界流体^[14,45-46]。其中,使用乙醇、二甲基亚砜、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮等有机溶剂液相剥离获得石墨烯的方法,学界进行了大量的研究,获得了良好的效果。近来,离子液体和超临界流体因其可重复利用和比有机溶剂更环保的特性,被作为液相剥离石墨烯的溶剂来使用。然而,有机溶剂、离子液体和超临界流体的工艺成本和设备成本较高,大规模使用这些溶剂存在较大的安全风险与环境问题。水作为一种无色无味、无毒无害且具备良好可再生能力的液体,被认为是最环保的溶剂。利用水对石墨烯进行剥离制备,是最能够实现大规模生产的重要手段,在产业化方面具有良好应用前景。但是由于石墨烯的表面张力 ($40 \sim 50 \text{ mJ}/\text{m}^2$)^[47]与水的表面张力 ($72.8 \text{ mJ}/\text{m}^2$)^[48]不匹配,石墨烯与水的亲和性差,导致在纯水中对石墨原料进行超声或剪切剥离,往往只能获得微米级的石墨碎片,难以得

到石墨烯。表面张力不匹配的问题,是石墨烯水相剥离制备面临的重要难题。

向水中加入适量表面活性剂,降低水的表面张力,是目前解决表面张力不匹配问题的有效方案。表面活性剂的结构中,同时含有亲水及亲油的基团,亲水端组分一般为羧酸、磺酸、氨基或胺基及其盐,以及羟基、酰胺基、醚键等,疏水的非极性部分一般是长碳链^[49]。这样的结构使表面活性剂能在水相剥离过程中,疏水端靠近石墨原料,亲水端在水相中,使石墨/水的高能量界面转化成石墨/疏水部分和水/亲水部分两个极低界面能的界面,从而使石墨烯可以借助表面活性剂剥离并分散在水相中,进而形成稳定、均匀的石墨烯分散液^[50]。本文主要介绍了不同种类表面活性剂辅助水相剥离石墨烯的研究进展,并对液相剥离石墨烯的发展趋势进行了展望。

1 离子型表面活性剂辅助剥离石墨烯研究进展

根据表面活性剂在水中电离状态的不同,可将表面活性剂分为离子型和非离子两大类,其中能够发生电离的表面活性剂称为离子型表面活性剂。对于离子型表面活性剂,根据电离之后表面活性剂主体的带电状况不同,又可以细分为阴离子表面活性剂和阳离子表面活性剂。离子型表面活性剂的历史较为久远,早在公元前就有用动物油和草木灰制造肥皂的记录。自化学工业兴起之后,人们开始大量应用各种人工提取或合成的离子型表面活性剂。近年来,使用离子型表面活性剂辅助石墨在水相中剥离制备石墨烯已经取得了很大进展。

1.1 烷基阴离子表面活性剂

烷基阴离子表面活性剂顾名思义,是指疏水链段是长链烷基的表面活性剂,也是应用最为普遍的阴离子表面活性剂,广泛应用于农药化肥、建筑、化妆品、纺织印染、日用品等领域。

在石墨烯水相剥离制备方面, Lotya 等^[24]首次利用表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)在水中超声 30 min 剥离石墨烯,得到了 0.002~0.05 mg/mL 的石墨烯分散液。随后再以 500 r/min 的转速离心 90 min 去除沉淀的厚石墨片层,进一步获得了高质量的石墨烯。高分辨透射电镜的图像和电子衍射图样表明,所得产物为多晶,具有 0.144 nm 键长的六元环晶格结构(如图 2)。通过原子力显微镜表征观察到 67% 以上的石墨烯层数小于 5 层,石墨烯片径约为 1 μm,其中单层石墨烯的数量约为 10% (如图 3—4)。单层石墨烯的厚度约 1 nm,高出了理论值,通过计算,作者认为可能是石墨烯表面吸附有表面活性剂分子的缘故。拉曼光谱和红外光谱均表明,所得石墨烯片层

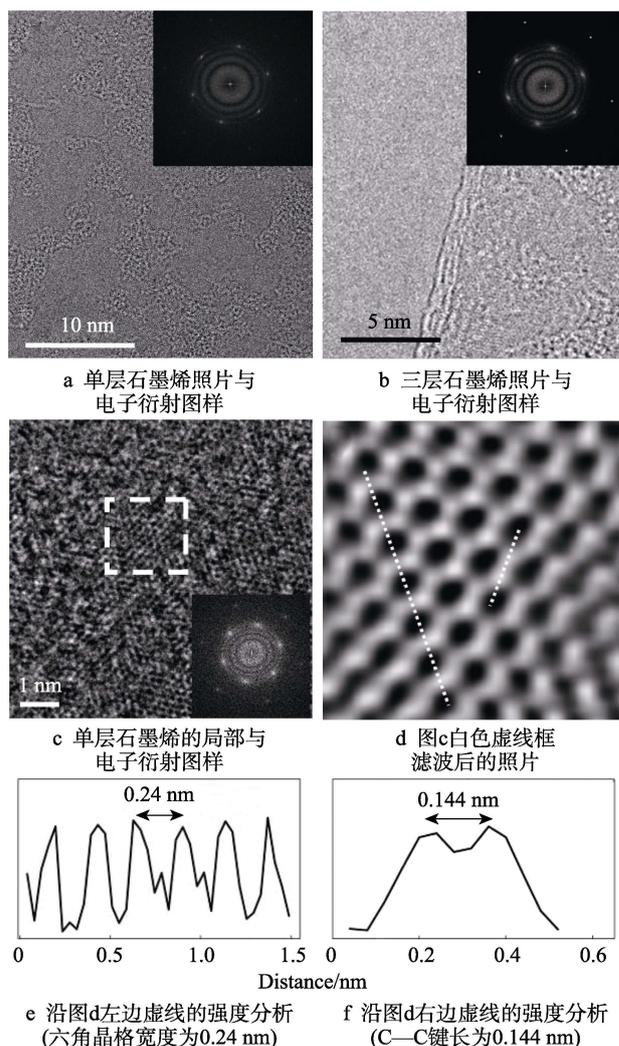


图 2 表面活性剂水相剥离的石墨烯高分辨电镜照片^[24]
Fig.2 High-resolution TEM images of surfactant exfoliated graphene flakes: a) HRTEM image of monolayer graphene; b) HRTEM image of trilayer graphene; c) HRTEM image of local monolayer graphene; d) Image of filtered part in white dotted box; e) Intensity analysis along the left white dotted line (hexagon width of 0.24 nm); f) Intensity analysis along the right white dotted line (C—C bond length of 0.144 nm)^[24]

中几乎不存在缺陷和含氧官能团。这一方式制备得到的石墨烯具有良好的电导率,作者以此制备得到了透光率为 62%、电导率为 35 S/m 的导电薄膜(厚度约为 30 nm),经退火操作,薄膜的电导率能够进一步提升至 1500 S/m。

随后, Smith 等^[25]将石墨粉放入十二烷基硫酸钠(SDS)水溶液中,在 562.5 W 的超声设备中尖端超声 30 min,将溶液静置过夜后,以 1500 r/min 的速率离心 90 min,成功制备出 11 μg/mL 的石墨烯分散液。扫描电子显微镜和 AFM 结果显示,石墨烯片径约为 750 nm,厚度约为 4 层。静置 7d 后,紫外可见光吸收光谱测得大约有 92% 的石墨烯仍均匀分散。通过计算发现,分散液的浓度与表面活性剂包覆的薄片电位的平方成比例,与静电势垒的大小成正比,以此解释了表面活性剂包覆的石墨烯薄片不易出现团聚的

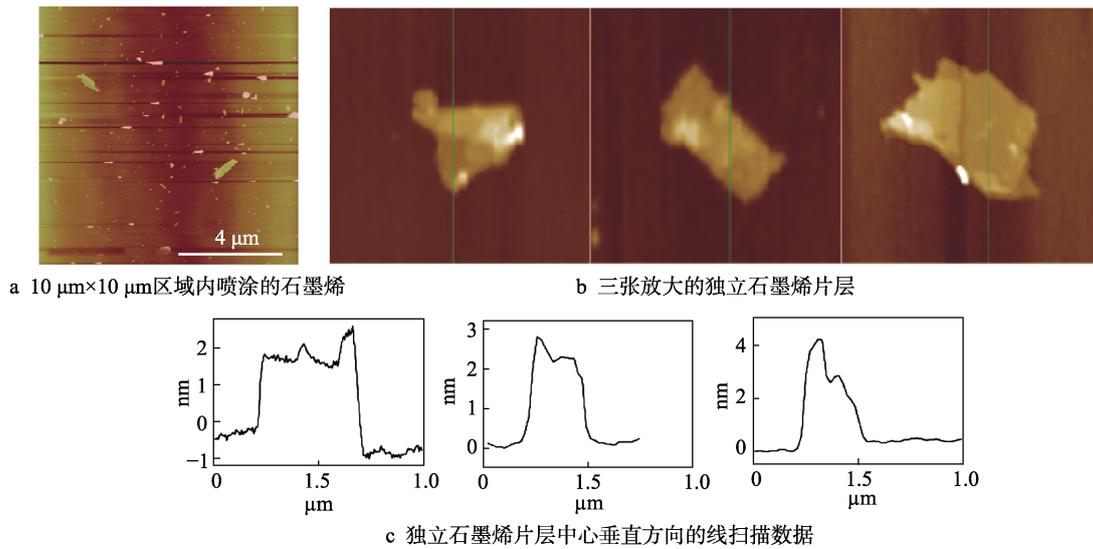
图 3 表面活性剂水相剥离的石墨烯原子力显微镜图片^[24]

Fig.3 AFM images of surfactant exfoliated graphene atomic force: a) graphene sprayed within $10\ \mu\text{m}\times 10\ \mu\text{m}$ area; b) three zoomed-in images of individual flakes; c) Line scanning data perpendicular to the center of independent graphene flake^[24]

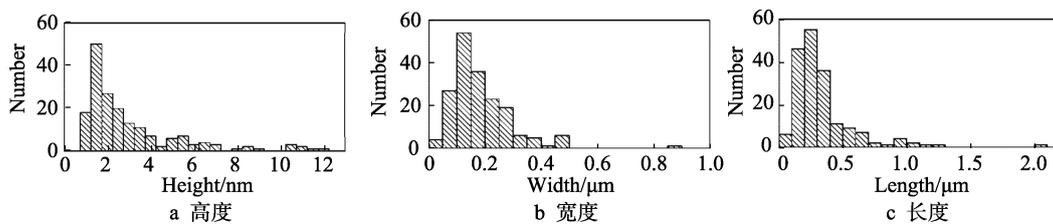
图 4 经原子力显微镜表征获得的 182 片石墨烯的尺寸统计图^[24]

Fig.4 Statistics derived from analysis of the AFM images of 182 flakes: a) height; b) width; c) length^[24]

现象。Smith 通过计算与模拟探索了石墨烯水分散液与 SDS 包覆的薄片电位和静电势垒的关系，这个关系同样也适用于其他离子型表面活性剂，为其他表面活性剂辅助石墨水相剥离石墨烯的理论打下了坚实的基础。

Ming 等^[26]把石墨片放入 SDS 水溶液中，超声处理 1 h 后，以 1700 r/min 的转速离心 20 min，制备出 $13.2\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 的石墨烯分散液。作者在文中主要讨论了所得石墨烯的再分散能力，紫外-可见光谱的数据表明，冻干的石墨烯重新分散到水中时，其再分散率为 75%。作者通过简易的烘干或冻干工艺，得到了可再分散、干的石墨烯粉末，且冻干工艺的再分散性能总优于烘干工艺，表面活性剂稳定的石墨烯粉末不但能够阻止石墨烯片层之间发生团聚，而且可以快速再分散，为石墨烯粉末的再次使用提供了参考。

综上所述，使用烷基类阴离子表面活性剂辅助石墨液相剥离石墨烯，石墨烯的厚度比较薄，其片层几乎不含缺陷和含氧官能团，其分散液分布均匀，但是石墨烯分散液的浓度较有机溶剂液相剥离法低。

1.2 胆盐类表面活性剂

胆盐是人体胆汁中的主要成分，胆汁中的胆盐可以起到乳化脂肪，使其便于消化和吸收的作用。胆盐

类表面活性剂溶解在水中电解得到胆酸阴离子，胆酸阴离子除了具有亲水性的羧酸阴离子部分，还具有三个亲水的羟基官能团，它们都处于胆酸阴离子立体构型的一侧，使得胆酸阴离子具有亲水和疏水的两个面（如图 5a），而非一般阴离子表面活性剂的两个端，这使胆盐表现出很强的界面活性，能够显著降低界面张力。目前报道的工作中涉及的胆盐有胆酸钠（SC）、脱氧胆酸钠（SDC）、牛磺脱氧胆酸钠（STC）等，都是很有有效的表面活性剂。

Ramalingam 等^[27]通过 SDC 在水中辅助剥离微粒尺寸小于 $20\ \mu\text{m}$ 的微晶石墨，成功制得少层、稳定且高达 $2.58\ \text{mg}/\text{mL}$ 的石墨烯分散液。图 5 为 SDC 水相剥离石墨制备石墨烯的过程：SDC 分子溶于水，疏水部分通过疏水相互作用首先形成初始胶束，随后初始胶束在氢键作用下形成棒状或球状胶束，该结构使 SDC 胶束更加稳定；加入微晶石墨后，与周围 SDC 胶束发生相互作用，石墨微颗粒被 SDC 胶束包裹并分散在水中，再经超声处理，能够进一步剥离分散成石墨烯纳米薄片。研究发现，当超声 3 h 时，石墨烯质量浓度达到 $2.28\ \text{mg}/\text{mL}$ 。石墨烯分散液的 Zeta 电位为 $-51.3\ \text{mV}$ ，说明该分散体系处于非常稳定的状态，表明 SDC 的胶束能够支撑并分散大量石墨烯纳米片。原子力显微镜图像表明，有效剥离的石墨烯为

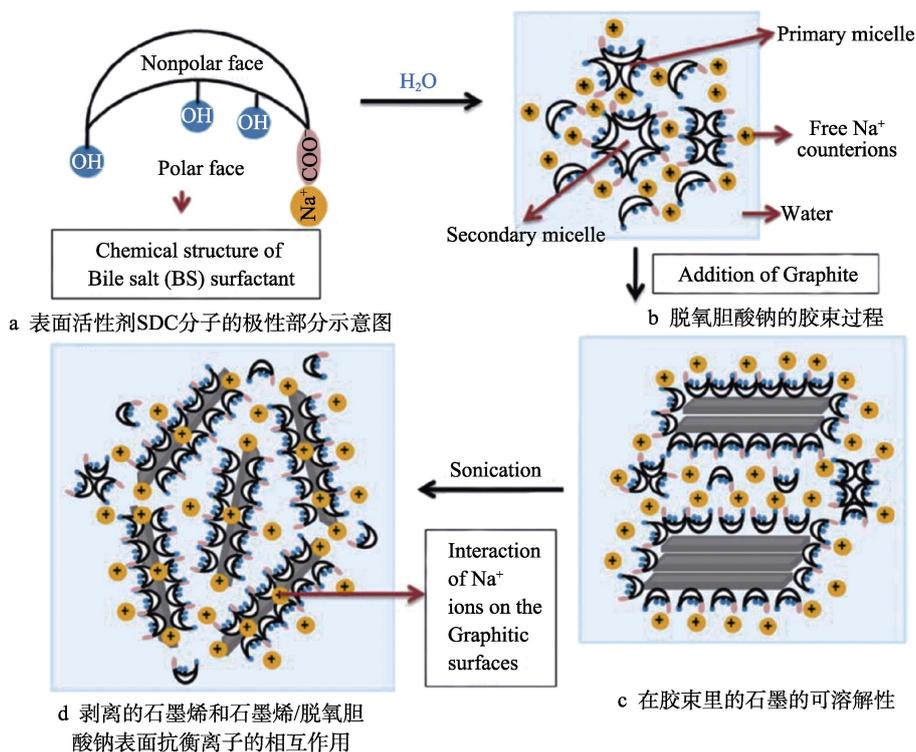


图5 表面活性剂 SDC 剥离石墨烯示意图^[27]

Fig.5 Schematic illustration of surfactant SDC assisted exfoliation of graphene: a) schematic structure of polar parts of surfactant SDC molecules; b) micellization of SDC surfactants; c) solubilization of graphite inside the micelles; d) exfoliation of graphene and interaction of counter ions with graphene/surfactant surfaces^[27]

1~5层,平均厚度约为1.5 nm,其中超过75%的石墨烯的薄片片径范围为65~100 nm。作者优化了SDC和石墨的最佳浓度,提出了SDC助剂辅助剥离石墨烯的机理。在SDC的中心芳香环上缺少一个氧原子,它提供了一个平坦且疏水的表面,有利于在石墨表面形成均匀的双层胶束,可以在短时间超声过程中促进石墨剥离效率,使得石墨烯的浓度大大提升,同时也为制备高稳定的石墨烯量子点提供了一种方法。

超声是石墨烯液相剥离过程中的重要工具,通常更高的超声功率可以得到更薄的石墨烯,但也有文献报道在胆盐类表面活性剂辅助下,在低功率下延长超声时间,同样可以获得少层石墨烯。Loyta等^[28]利用SC,在水中用低功率(约16 W)超声剥离天然鳞片石墨长达400 h,然后以500~2000 r/min的条件离心90 min后,得到高达0.3 mg/mL的石墨烯。透射电子显微镜图像分析显示,这些薄片大多为1~10层的石墨烯,平均层数约为4层,平均片径约为1 μm,其中单层石墨烯多达20%。拉曼光谱显示石墨烯薄片的缺陷很少。当离心速率从500 r/min增加到5000 r/min时,分散液中石墨烯的平均片径从1 μm降至小于500 nm。结果表明,通过长时间温和的超声工艺,随着超声时间的延长,石墨烯分散液的浓度呈线性增加,在500~2000 r/min的离心转速下能够获得最高质量的石墨烯。

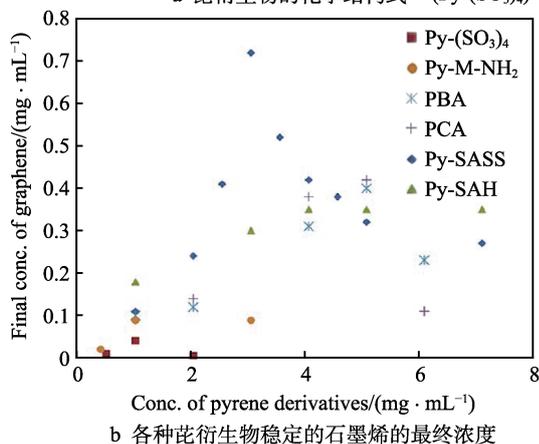
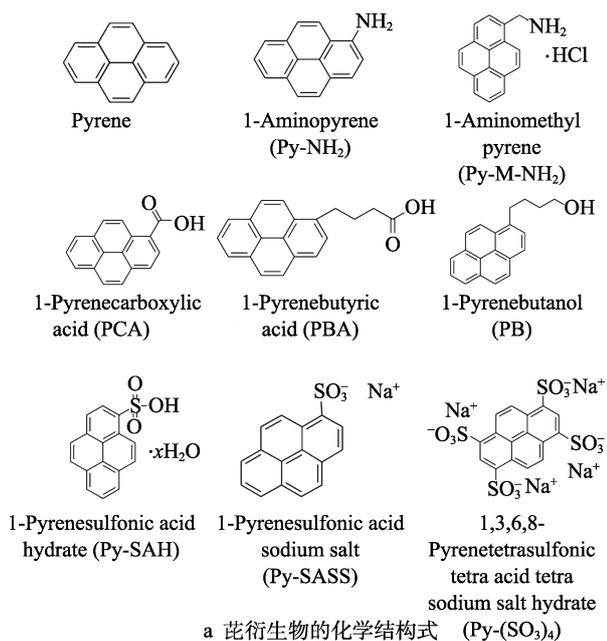
Sun等^[29]先把STC用超纯水搅拌溶解,然后将

石墨粉加到牛磺脱氧胆酸钠溶液中,通过在冰水浴中尖端超声处理24 h,离心90 min后,成功制备出性质稳定且高达7.1 mg/mL的石墨烯分散液。在室温下低压蒸发溶剂,分散液可进一步浓缩至12 mg/mL。透射电子显微镜图像显示:石墨烯平均片径为350 nm,单层石墨烯约占8%,此外82%是少于5层的石墨烯片。原子力显微镜数据表明,单层石墨烯片厚度大约为0.7 nm。所得石墨烯分散液的稳定性优异,能够耐受冷冻(-20 ℃)或者加热处理(80 ℃)12 h以上。

1.3 茈衍生物

茈是一种由四苯环结构形成的芳香性碳氢化合物,能够通过亲电取代反应获得各种极性官能团,形成各类茈衍生物。常用作表面活性剂的茈衍生物主要指含茈基官能团的胺类、羧酸类、磺酸类物质及它们所形成的盐。由于石墨烯可以视为由大量苯环构成,因此茈衍生物的疏水端,也就是茈基,与石墨烯的结构具有类似之处。化学结构相似的物质相互之间亲和力强,这也是茈衍生物能够作为水相辅助剥离石墨烯表面活性剂的原因。

Parviz等^[30]探究了图6a中所示的各种茈衍生物表面活性剂(茈(Py)、1-氨基茈(Py-NH₂)、1-茈甲胺盐酸盐(Py-M-NH₂)、1-茈羧酸(PCA)、1-茈丁酸(PBA)、1-茈丁醇(PyBOH)、1-茈磺酸水合物

图 6 苊衍生物的结构与性能^[30]。Fig.6 Structure and property of the pyrene derivatives: a) chemical structures; b) final concentration of graphene for different pyrene derivatives^[30]

(PySAH)、1-苊磺酸钠盐 (Py-SASS) 和 1,3,6,8-苊四磺酸四钠盐 (Py-(SO₃)₄) 辅助超声水相剥离石墨烯的效果。将其与膨胀石墨分别加入去离子水中, 80 °C 搅拌均匀后, 冰水浴超声 1 h, 再 5000 r/min 离心 4 h, 成功制得石墨烯分散液。这些分散液性质极其稳定, 静置几个月也不会出现明显团聚或沉降。在这些苊衍生物中, Py-SASS 是最有效的一种, 所得石墨烯分散液浓度可达 0.8~1.0 mg/mL, 如图 6b 所示。高分辨透射电子显微镜观察得到 Py-SASS 稳定的石墨烯约为 2~4 层。另外扫描电子显微镜图像显示, 稳定的石墨烯的横向尺寸为 2.0~2.5 μm。这些苊衍生物中的苊基官能团能与石墨烯之间形成 π-π 相互作用, 更易吸附在石墨烯层上, 而极性官能团部分又使它可以与水分子相互作用良好, 能够有效地稳定溶液中的单层或双层石墨烯。作者通过制备石墨烯/环氧复合材料对比了苊衍生物和聚乙烯基吡咯烷酮对石墨烯的分散性, 发现苊衍生物的性能更佳, 即苊衍生物较传统的稳

定剂, 分散等量石墨烯的用量更少。作者也探讨了苊衍生物官能团在石墨烯稳定分散中的作用, 具有较高负电性的官能团更能促进稳定剂在石墨烯层间的吸附。通过对稳定剂不同参数的探讨, 调节稳定剂的结构, 可设计出最理想的石墨烯稳定剂, 以获得高质量的石墨烯分散液。

Narayan 等^[31]将苊-3,4,9,10-四羧酸钾 (PTCA) 溶于去离子水中, 然后加入石墨, 室温下搅拌均匀。随后在 30 °C 下低功率水浴超声处理 12 h, 成功制得 0.5~0.8 mg/mL 的石墨烯分散液。剥离得到的石墨烯分散液显示出极高的胶体稳定性, 保质期可达一年。综合 X 射线光电子能谱、拉曼光谱和红外吸收光谱可以得出, PTCA 辅助水相剥离法能够以较高的产率, 制得表面缺陷少、片径为 10~12 μm 的单层及寡层石墨烯。PTCA 通过 π-π 相互作用在水中能对石墨烯进行非共价功能化, 功能化后的石墨烯由于 PTCA 分子的存在, 相互之间具有静电斥力, 这样的石墨烯可以通过稳定的低功率超声在溶剂中良好分散。作者通过石墨烯和 PTCA 之间的非共价表面化学相互作用, 得到了一种简易、低廉且绿色的路线生产大量且高质量的石墨烯分散液。由于 PTCA 的平面共轭结构, PTCA 能够通过 π-π 堆积共价键的形式吸附在石墨烯上促进石墨剥离, 而且四羧酸阴离子提供片层之间静电斥力用来稳定分散液。但同时所得石墨烯的层厚和横向尺寸分布广泛, 导致单层石墨烯的总收率较低, 并且很难将不同品质石墨烯有效分离。

Yang 等^[32]先把石墨粉和 1-苊磺酸钠水溶液超声处理 80 min, 通过多级离心分离石墨烯。首先用 1000 r/min 离心 20 min, 过滤除去未被剥离的石墨片, 其次用 12 000 r/min 的速率离心 20 min 并过滤, 重复 3 次, 最后用 1000 r/min 的速率离心 20 min, 成功制备出 0.07 mg/mL 的石墨烯分散液。测试结果表明, 石墨烯分散液的稳定性超过 1 个月。原子力显微镜图像显示最薄的石墨烯片厚度为 5 nm, 约为 2~4 层, 平均横向尺寸为 200~400 nm。作者同时也通过石墨烯和 1-苊磺酸之间的非共价相互作用, 快速、无破坏且高效地液相剥离石墨获得了石墨烯。

总结来看, 苊衍生物类表面活性剂因其苊官能团的存在, 可与石墨烯形成良好的非共价作用, 又因其亲水基团的存在, 可使石墨烯长时间稳定分散在水中。同时由于蛋白质和其他生物分子能够吸附在上面, 可用于传感器领域。但是, 相对于其他离子型表面活性剂, 苊类衍生物的插层作用较弱, 虽能良好分散石墨烯, 但在高效辅助水相剥离石墨烯方面存在缺陷。另外所得石墨烯的层厚和横向尺寸分布范围广, 导致单层石墨烯比较少。

1.4 阳离子型表面活性剂

阳离子表面活性剂主要是一些有机氮化合物的

衍生物,例如季铵盐或胺盐。相较于阴离子表面活性剂,阳离子表面活性剂的分散作用有限,一般作减少摩擦和杀菌等特殊用途,其辅助剥离石墨烯相关的研究也较少。这是由于石墨烯片层往往带有部分负电荷,阳离子表面活性剂容易因电荷作用吸附在石墨烯表面,形成亲水基团向内、疏水基团向外的胶束,这一结构在水相中不易稳定。但也有一些使用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)辅助水相剥离石墨烯的报道。

Notley 等^[33]将 CTAB 加入石墨粉质量浓度为 50 mg/mL 的水分散液中,先超声处理 5 min,随后 CTAB 以 2.5 mL/min 的速率连续添加。超声结束后,以 1500 r/min 离心 15 min,成功制备出 4.05 mg/mL 的石墨烯分散液。在实验中,当加入 CTAB 的浓度为 0.6 mmol/L 时,液体表面张力为 41 mJ/m²,此时石墨烯剥离效果最佳。与一次性加入表面活性剂后超声剥离的方法相比,边剥离边连续加入表面活性剂的方法能够获得更高的石墨烯浓度。作者认为,这是由于一次性加入表面活性剂超声剥离的方法,在剥离过程中表面活性剂不断吸附在剥离出的石墨烯片层表面,水相中实际可用的表面活性剂逐渐减少,导致溶液表面张力发生变化,不再符合最佳剥离条件下的表面张力。而连续添加表面活性剂的方法可以维持基本恒定的最佳剥离表面张力,所得的石墨烯分散液浓度是一性加入方法所得的 80 倍以上。

2 非离子型表面活性剂辅助剥离石墨烯研究进展

非离子型表面活性剂主要是水溶性的且在水中不发生电离的聚合物大分子。由于分子量大、结构复杂,非离子型表面活性剂并不像离子型表面活性剂一样能够严格区分出亲水端和疏水端。它的亲水能力主要由极性的醚键、羟基、羰基及部分酰胺键提供,这些基团往往能与水形成氢键相互作用,其余的碳氢链段则构成了疏水部分。非离子型表面活性剂在水中溶解性好,由于其在水中不发生电离,因而更不易受溶液中离子浓度影响,具有很高的稳定性。非离子型表面活性剂具有优异的分散、乳化、润湿、增溶等性能,以及能够与其他表面活性剂良好相容的特性,被广泛地应用于工农业生产的诸多方面。通过聚合反应能够获得非离子型表面活性剂种类繁多,除了常见的聚乙二醇类和多元醇类非离子型表面活性剂外,还有诸多新型的表面活性剂被合成。作为一种溶解性好、毒性低、生物相容性好的大分子,聚乙烯吡咯烷酮(PVP)是目前研究最广泛也最深入的非离子型表面活性剂。

Bourlinos 等首次^[34]在石墨细粉分散液中加入 PVP,超声处理 9 h 后,在室温下静置一周,随后

1500 r/min 离心 30 min,成功制备出 0.1 mg/mL 的石墨烯分散液。透射电子显微镜图像显示,随着超声时间的推移,石墨烯单层率从 10% 增加至 20%,横向尺寸从几个微米减小至亚微米级。原子力显微镜图像显示,石墨烯片层的厚度为 0.7~0.9 nm。拉曼光谱分析表明,石墨烯晶型完整,缺陷较少,这种亲水且受聚合物保护的石墨烯片层在医药及传感器领域具有潜在应用价值。作者开创了聚合物辅助水相剥离石墨烯的先河,为其他聚合物(例如白蛋白、纤维素衍生物)辅助剥离石墨烯提供了一个新方法。石墨烯的横向尺寸和厚度分布范围较生物辅助剥离的明显变窄,有利于提高单层石墨烯的收率。

杨青等^[35]将石墨插层混合物加入到 PVP 水溶液中,超声处理 8 h 后静置过夜,将上层液体以 2000 r/min 离心 30 min,制得的石墨烯质量浓度可达 4.45 mg/mL,产率为 14.8%。透射电镜下,所获得的石墨烯尺寸都在 1 μm 左右,具有较规则的层状结构,局部位置存在褶皱和卷曲。综合拉曼光谱和 X 射线光电子能谱分析,石墨烯片晶型结构较为完整,缺陷少,C/O 原子比值为 7.4。石墨烯分散液静置沉降一个月后,Zeta 电位值仍然小于 -30 mV,分散液中的石墨烯几乎没有沉淀,表现出优越的稳定性。这一工作中的石墨插层混合物,是作者通过电化学方法制备得到的。石墨插层混合物作为液相剥离制备石墨烯的原料,层间距比石墨大,范德华力较石墨弱,能够减弱剥离过程需要克服的能垒,但是其中含有大量因电化学制备过程引入的含氧官能团,导致制备的石墨烯中含有大量缺陷。

除 PVP 以外,其他种类的非离子型表面活性剂也在石墨烯水相剥离中发挥重要作用。Guardia 等^[36]将天然石墨粉加入各种表面活性剂水溶液中超声处理 2 h,之后离心 5 min,成功制备出不同浓度的石墨烯分散液。最高浓度的石墨烯分散液由 P-123(分子量为 5800 的聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段共聚物)剥离得到,石墨烯质量浓度约为 1.0 mg/mL,如图 7 所示(a—f 分别为水、0.5% TDOC、PBA、CHAPS、Brij700、P-123 稳定的石墨烯分散液实物)。随着超声时间由 2 h 延长到 5 h,P-123 辅助剥离石墨获得的石墨烯质量浓度从 0.9 mg/mL 增加到 1.5 mg/mL。扫描电子显微镜和原子力显微镜图像显示,所得石墨烯中,绝大部分石墨烯层数小于 5 层,单层和双层石墨烯含量占到了 10%~15%,表面几乎没有点缺陷,横向尺寸约为数百纳米。本工作对比了多种表面活性剂辅助石墨水相剥离的石墨烯浓度,给出了不同类型表面活性剂辅助水相剥离石墨烯的作用机理:离子型表面活性剂的分散机理主要是在石墨烯层间形成静电斥力;而非离子型表面活性剂的分散机理主要是通过空间位阻隔绝石墨烯,防止其堆叠。

Cui 等^[37]通过自由基聚合的方法制备了以聚乙

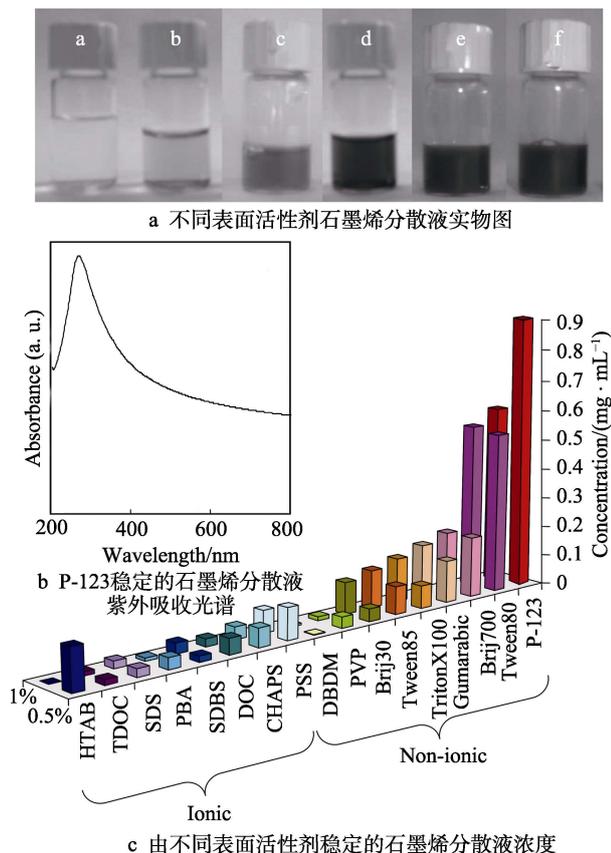


图 7 不同表面活性剂辅助的石墨烯分散液实物图与紫外吸收光谱图^[36]

Fig.7 Physical diagram and ultraviolet absorption spectra of graphene dispersions assisted by a series of surfactants: a) digital pictures of vials containing only water, and aqueous graphene dispersions stabilized by 0.5% wt./vol. of TDOC, PBA, CHAPS, Brij 700 and P-123, b) typical UV-vis absorption spectrum of P-123-stabilized grapheme dispersion; c) concentration of graphene in aqueous dispersions achieved by the use of different surfactants^[36]

烯基咪唑为基础的四种聚合物(聚乙烯基咪唑、乙烯基-3-丁基咪唑鎓氯化物-乙烯基咪唑无规共聚物、乙烯基咪唑-甲基丙烯酸苄基酯无规共聚物、乙烯基-3-丁基咪唑鎓氯化物-乙烯基咪唑-甲基丙烯酸苄基酯无规共聚物), 随后将 300 目的天然石墨分别加入这四种聚合物的水溶液中, 在 30 °C 水浴中超声剥离 1.5 h 后, 静置 6 h, 然后在 2000 r/min 的条件下离心 90 min, 成功制备出高浓度的石墨烯分散液。其中, 乙烯基-3-丁基咪唑鎓氯化物-乙烯基咪唑-甲基丙烯酸苄基酯无规共聚物辅助剥离石墨烯的效果最佳, 分散液石墨烯质量浓度可达 1.12 mg/mL。原子力显微镜图像表明, 石墨烯横向尺寸范围为 500 nm~5 μm, 厚度范围为 1.1~2.9 nm, 其中少于 5 层的石墨烯片占 88%, 有 12% 的单层石墨烯和 17% 的双层石墨烯。另外, 可以通过去除表面活性剂, 得到更为纯净的石墨烯。聚乙烯基咪唑衍生物分子结构与物理化学特性与 PVP 相似, 作为新的液相剥离石墨烯稳定剂, 分散液表现出较好的再分散性能。吡啶基官能团与石墨烯发生协同作

用, 提供额外的 π - π 相互作用来稳定石墨烯, 带电的咪唑环提供静电斥力阻止石墨烯的再团聚。从该工作可获得启示: 设计低廉、环境与生态友好型表面活性剂辅助石墨水相剥离, 是获得高质量石墨烯分散液的必行之路。

3 结论与展望

综上所述, 液相剥离法一直是石墨烯绿色、大量制备的研究要点之一。尽管水作为一种绿色环保的溶剂, 但对于石墨烯而言, 水的表面张力过大, 并不是一种优良的剥离与分散介质。表面活性剂能够有效降低水的表面张力, 并能够通过形成胶束来稳定剥离获得的石墨烯, 因此相关研究主要致力于寻找或合成新型的表面活性剂, 以期在水相中能够获得较好的石墨烯剥离效果。表面活性剂种类繁多, 根据其在水中的电离情况能够区分为离子型表面活性剂和非离子型表面活性剂, 它们均能够对石墨烯的剥离与分散起到有益的作用。目前, 经表面活性剂辅助的水相剥离制备石墨烯分散液已经能够达到 mg/mL 级的浓度, 在产量上相比于其他制备方法具有较大的优势, 所得石墨烯的层数薄、缺陷少, 体现出高质量的特点, 成膜后导电性能也十分良好。

然而, 水相剥离制备石墨烯也存在液相剥离法固有的缺点。例如, 所得石墨烯往往以碎片形式存在于溶剂中, 横向尺寸较小, 层数均一性不佳, 单层率不够高等。另外, 表面活性剂辅助水相剥离石墨烯的研究, 大部分仍处在观察和讨论现象的层面, 对于表面活性剂化学构象以及表面活性剂与石墨烯在水中形成的微观胶束结构及胶束形成机制缺乏深入的探讨。因此更深层次地了解液相剥离法的剥离机制, 从而设计出有效的剥离体系^[51-54], 将会是这个领域进一步的研究重点。在表面活性剂方面, 需要通过计算与化学合成并用的手段, 对分子结构进行探索, 寻找或制备得到疏水部分能够与石墨烯具有优良相互作用、亲水部分与水相环境具有优良相互作用的物质, 使剥离效率与产量进一步提升。在剥离工艺中, 需要开发能够提供各向异性的剪切力的专用设备, 从而获得更大横向尺寸的石墨烯。经过各方面的努力, 使石墨烯制备工艺向高质量、大面积、高产量的方向不断迈进。同时, 表面活性剂辅助的液相剥离石墨烯工艺及机理的研究和进步, 对于研究其他二维材料的剥离制备和纳米材料的分散稳定具有重要的指导意义。

参考文献:

- [1] NOVOSELO K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306(5696): 666-669.

- [2] BOLOTIN K I, SIKES K J, JIANG Z, et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene[J]. *Solid state communications*, 2008, 146(9-10): 351-355.
- [3] NAIR R R, BLAKE P, GRIGOREKO A N, et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene[J]. *Science*, 2008, 320(5881): 1308.
- [4] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. *Nano letters*, 2008, 8(3): 902-907.
- [5] SANCHEA-YAMAGSHI J D, LUO J Y, YOUNG A F, et al. Helical edge states and fraction quantum hall effect in a graphene electron-hole bilayer[J]. *Nature nanotechnology*, 2017, 12(2): 118-122.
- [6] RANGAPPA D, SONE K, WANG M S, et al. Rapid and direct conversion of graphite crystals into high-yielding, good-quality graphene by supercritical fluid exfoliation [J]. *Chemistry(a european journal)*, 2010, 16(22): 6488-6494.
- [7] SCHEDIN F, GEIM A K, MOROZO S V, et al. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene[J]. *Nature materials*, 2007, 6(9): 652-655.
- [8] CHEN D, FENG H, LI J. Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications[J]. *Chemical reviews*, 2012, 112(11): 6027-6053.
- [9] WU J, AGRAWAL M, BECERRIL H A, et al. Organic light-emitting diodes on solution-processed graphene transparent electrodes[J]. *ACS nano*, 2010, 4(1): 43-48.
- [10] KIM J, LEE M S, JEON S, et al. Highly transparent and stretchable field-effect transistor sensors using graphene-nanowire hybrid nanostructures[J]. *Advanced materials*, 2015, 27(21): 3292-3297.
- [11] YANG J, ZHANG E, LI X, et al. Direct reduction of graphene oxide by Ni foam as a high-capacitance super capacitor electrode[J]. *ACS applied material and interfaces*, 2016, 8(3): 2297-2305.
- [12] 袁美蓉, 赵方辉, 刘伟强, 等. 超级电容器用石墨烯极片的制备和性能[J]. *功能材料*, 2013, 19(44): 2810-2818.
YUAN Mei-rong, ZHAO Fang-hui, LIU Wei-qiang, et al. Preparation and properties of graphene for super capacitor application[J]. *Journal of functional material*, 2013, 19(44): 2810-2818.
- [13] ZUO Z, KIM T Y, KHOLMANO I, et al. Ultra-light hierarchical graphene electrode for binder-free super capacitors and lithium-ion battery anodes[J]. *Small*, 2015, 11(37): 4922-4930.
- [14] YI M, SHEN Z. A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2015, 3(22): 11700-11715.
- [15] LI P, XU Z, LIU Z, et al. An iron-based green approach to 1-h production of single-layer grapheme oxide[J]. *Nature communication*, 2015, 6: 5716-5724.
- [16] LIU N, LEI F, DAI B, et al. Universal segregation growth approach to wafer-size graphene from non-noble metals [J]. *Nano letters*, 2011, 11(1): 297-303.
- [17] PARVEZ K, LI R, PUNIREDD S R, et al. Electrochemically exfoliated graphene as solution-processable, highly conductive electrodes for organic electronics[J]. *ACS nano*, 2013, 7(4): 3598-3606.
- [18] COLEMAN N J. Liquid-phase exfoliation of nanotubes and graphene[J]. *Advanced functional materials*, 2009, 19(23): 3680-3695.
- [19] 张艳, 戴雷, 黄友元, 等. 石墨烯水性复合防腐涂料的研究进展[J]. *表面技术*, 2017, 46(10): 42-48.
ZHANG Yan, DAI Lei, HUANG You-yuan, et al. Research on graphene-based waterborne composite anticorrosive coatings[J]. *Surface technology*, 2017, 46(10): 42-48.
- [20] 程红红, 刘栓, 王娟, 等. 石墨烯防腐涂层对油罐沉积水的防腐机制研究[J]. *表面技术*, 2017, 46(11): 83-89.
CHENG Hong-hong, LIU Shuan, WANG Juan, et al. Anticorrosion mechanism of graphene anticorrosive coating in oil tank sedimentary water[J]. *Surface technology*, 2017, 46(11): 83-89.
- [21] 陶睿, 刘朝辉, 班国东, 等. 新型碳系吸波涂层材料研究进展[J]. *表面技术*, 2017, 46(3): 165-171.
TAO Rui, LIU Zhao-hui, BAN Guo-dong, et al. Research progress of novel carbon series absorbing coating materials[J]. *Surface technology*, 2017, 46(3): 165-171.
- [22] 甘贵江, 奚新国, 姚冠新. 石墨烯对铜基制动材料的性能影响[J]. *表面技术*, 2017, 46(6): 84-89.
GAN Gui-jiang, XI Xin-guo, YAO Guan-xin. Effect of graphene on properties of copper-based brake materials[J]. *Surface technology*, 2017, 46(6): 84-89.
- [23] NOVOSELOV K S, FAL'KOV Í, COLOMBO P R, et al. A roadmap for graphene[J]. *Nature*, 2012, 490: 192-200.
- [24] LOTYA M, HERNANDEZ Y, KING P J, et al. Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions[J]. *Journal of American Chemistry Society*, 2009, 131(10): 3611-3620.
- [25] SMITH R J, LOYTA M, COLEMAN J N. The importance of repulsive potential barriers for the dispersion of graphene using surfactants[J]. *New journal of physics*, 2010, 12(12): 125008.
- [26] MING T, LIN CT, KONG J. Re-dispersible graphene dry powder: United States, US 2017/0050856 A1[P]. 2017-02-23.
- [27] RAMALINGAM P, PUSULURI S T, PERIASAMY S, et al. Role of deoxy group on the high concentration of graphene in surfactant/water media[J]. *RSC advances*, 2013, 3(7): 2369-2378.
- [28] LOYTA M, KING P J, KHAN U, et al. High-concentration, surfactant-stabilized grapheme dispersions[J]. *ACS nano*, 2010, 4(6): 3155-3162.
- [29] SUN Z, MASA J, LIU Z, et al. Highly concentrated aqueous dispersions of graphene exfoliated by sodium taurodeoxycholate: dispersion behavior and potential application as a catalyst support for the oxygen-reduction reaction[J]. *Chemistry(a european journal)*, 2012, 18(22):

- 6972-6978.
- [30] PARVIZ D, DAS S, AHMED H S T, et al. Dispersion of non-covalently functionalized graphene with minimal stabilizer[J]. ACS nano, 2012, 6(10): 8857-8867.
- [31] NARAYAN R, LIM J, JEON T, et al. Perylene-tetracarboxylate surfactant assisted liquid phase exfoliation of graphite into graphene nanosheets with facile redispersibility in aqueous/organic polar solvents[J]. Carbon, 2017, 119: 555-568.
- [32] YANG H, HERNANDEZ Y, SCHLIERF A, et al. A simple method for graphene production based on exfoliation of graphite in water using 1-pyrenesulfonic acid sodium salt[J]. Carbon, 2013, 53(3): 357-365.
- [33] NOTLEY S M, Highly concentrated aqueous suspensions of graphene through ultrasonic exfoliation with continuous surfactant addition[J]. Langmuir, 2012, 28(40): 14110-14113.
- [34] BOURLINOS A B, GEORGAKILAS V, ZBORIL R, et al. Aqueous-phase exfoliation of graphite in the presence of polyvinylpyrrolidone for the production of water-soluble graphenes[J]. Solid state communications, 2009, 149(47-48): 2172-2176.
- [35] 杨青. 石墨烯分散体系的制备及其性能研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2017.
YANG Qing. Preparation and performance of graphene dispersions[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2017.
- [36] 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.
- [37] CUI J, SONG Z, XIN L, et al. Exfoliation of graphite to few-layer graphene in aqueous media with vinylimidazole-based polymer as high-performance stabilizer[J]. Carbon, 2016, 99: 249-260.
- [38] KABE R, FENG X L, ADACHI C, et al. Exfoliation of graphite into graphene in polar solvents mediated by amphiphilic hexa-peri-hexabenzocoronene[J]. Chemistry a sian journal, 2014, 9(11): 3125-3129.
- [39] WAJID A S, DAS S, IRIN F, et al. Polymer-stabilized graphene dispersions at high concentrations in organic solvents for composite production[J]. Carbon, 2012, 50(2): 526-534.
- [40] BANG G S, SO H M, LEE M J, et al. Preparation of graphene with few defects using expanded graphite and rose bengal[J]. Journal of materials chemistry, 2012, 22(11): 4806-4810.
- [41] XU L X, MCGRAW J W, FAN G, et al. Production of high-concentration graphene dispersions in low-boiling-point organic solvents by liquid-phase noncovalent exfoliation of graphite with a hyperbranched polyethylene and formation of graphene/ethylene copolymer composites[J]. The journal of physical chemistry C, 2013, 117(20): 10730-10742.
- [42] XIAO W J, SUN Z Y, CHEN S, et al. Ionic liquid-stabilized graphene and its use in immobilizing a metal nanocatalyst[J]. RSC advances, 2012(2): 8189-8193.
- [43] NUVOLI D, VALENTINI L, ALZARI V. High concentration few-layer graphene sheets obtained by liquid exfoliation of graphite in ionic liquid[J]. The journal of material chemistry, 2011(21): 3428-3431.
- [44] KHAN U, O'NEILL A, LOYTA M, et al. High-concentration solvent exfoliation of graphene[J]. Small, 2010, 6(7): 864-871.
- [45] LIU C Q, HU G X, GAO H Y. Preparation of few-layer and single-layer by exfoliation of expandable graphite in supercritical N,N-dimethylformamide[J]. The journal of supercritical fluids, 2012, 63: 99-104.
- [46] GAO Y H, SHI W, WANG W C, et al. Ultrasonic-assisted production of graphene with high yield in supercritical CO₂ and its high electrical conductivity film[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2014, 53: 2839-2845.
- [47] HERNANDEZ Y, NICOLOSI V, LOTYA M, et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite[J]. Nature nanotechnology, 2008, 3(9): 563-568.
- [48] NARAYAN R, KIM S O. Surfactant mediated liquid phase exfoliation of graphene[J]. Nano convergence, 2015, 2(1): 20.
- [49] 洪庭旭. 表面活性剂溶液湿润疏水表面之行为[D]. 台湾: 台湾中央大学, 1916.
HONG Ting-xu. Wetting behavior of surfactant solutions on hydrophobic surface: copper and telfon[D]. Taiwan: National Central University, 1916.
- [50] DU W, JIANG X, ZHU L. From graphite to graphene: direct liquid-phase exfoliation of graphite to produce single- and few-layered pristine graphene[J]. Journal of materials chemistry A, 2013, 36(1): 10592-10606.
- [51] BEPETE G, ANGLARET E, ORTOLANI L, et al. Surfactant-free single-layer graphene in water[J]. Nature chemistry, 2017, 9(4): 347-352.
- [52] CHEN J P, SHI W L, DONG F, et al. A binary solvent system for improved liquid phase exfoliation of pristine graphene materials[J]. Carbon, 2015, 94: 405-411.
- [53] 祁帅, 黄国强. 超声波辅助二元溶剂剥离制备石墨烯[J]. 材料导报 A, 2017, 31(5): 72-76.
QI Shuai, HUANG Guo-qiang. Preparation of graphene by ultrasonic-assisted exfoliation of graphite in binary solvents[J]. Materials review A, 2017, 31(5): 72-76.
- [54] PERUMAL S, LEE H M, CHEONG I W. High-concentration graphene dispersion stabilized by block copolymers in ethanol[J]. Journal of colloid and interface science, 2017, 497: 359-367.