

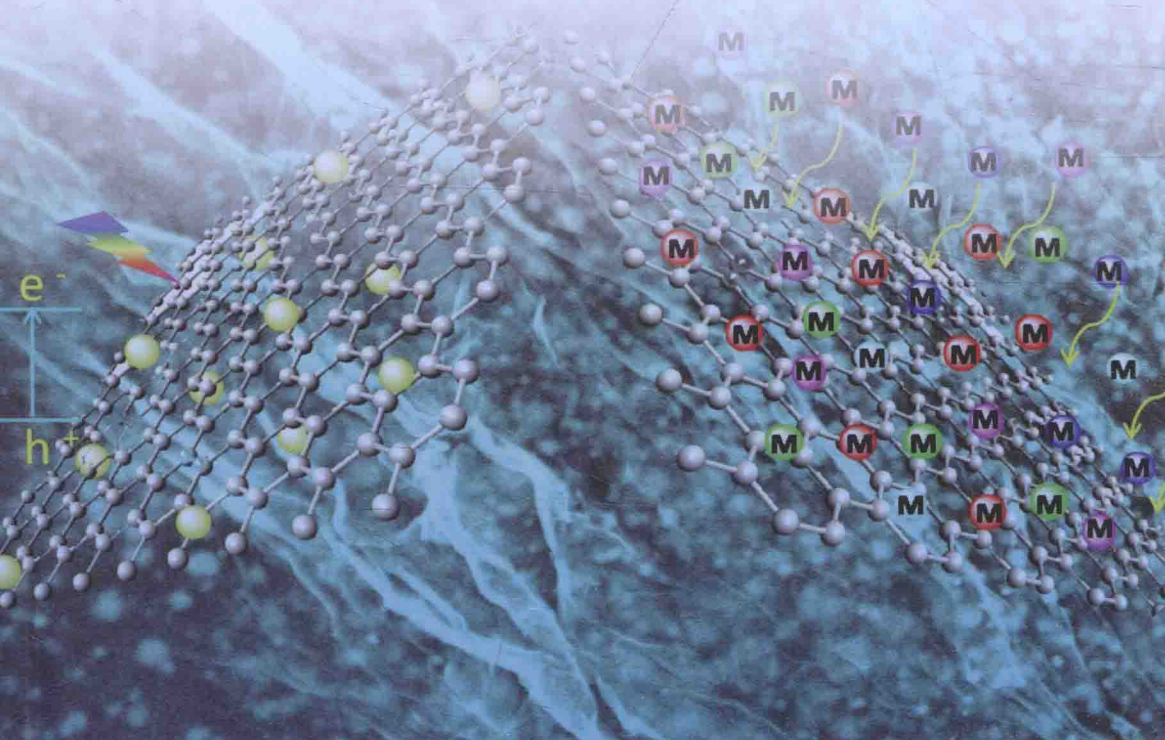
Graphene Based Functional Materials

for Applications in Environment

石墨烯基功能材料

在环境中的应用

刘承斌 唐艳红 著



科学出版社

石墨烯基功能材料 在环境中的应用

刘承斌 唐艳红 著



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书从环境污染控制的角度,深入浅出地总结了石墨烯基功能材料用于有机污染物和重金属的识别、检测以及去除的理论和方法。并以此为基础,阐述了其用于污染物识别和去除与材料结构的内在联系,揭示了污染物-材料的界面行为,剖析了污染物降解机制,拓展了环境污染控制技术的内涵。全书共设7章,系统探讨了石墨烯基材料用于污染物识别和去除的基本规律,阐述了材料结构控制和性能调控的方法,全面概括了石墨烯与金属、硫化物、氧化物、聚合物以及其他碳材料复合物的可控制备技术,深入解析了制备方法-材料结构-环境功能之间的相互关系,提出了环境功能材料发展中有待解决的科学问题。

本书适合大专院校环境科学与工程、化学、材料、土木、物理等专业师生阅读和作为参考用书,同时也可为从事环境污染控制技术开发的研究人员和工程技术人员提供有益借鉴。

图书在版编目(CIP)数据

石墨烯基功能材料在环境中的应用/刘承斌,唐艳红著. —北京:科学出版社,2015.12

ISBN 978-7-03-046887-1

I. ①石… II. ①刘…②唐… III. ①石墨-功能材料-应用-环境污染-污染控制-研究 IV. ①TB34②X506

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 308527 号

责任编辑:杨震 李洁 / 责任校对:赵桂芬

责任印制:赵博 / 封面设计:铭轩堂

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015年12月第一版 开本:720×1000 1/16

2015年12月第一次印刷 印张:16 1/4

字数:320 000

定价:88.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

序

环境污染不仅严重制约了人类可持续发展,而且已直接威胁到人类的生存。环境污染物尤其是持久性污染物的去除已成为环境领域的研究前沿和重点,高性能环境功能材料的开发为环境污染控制技术的发展和提供了强有力的支撑,带动着环境污染控制技术的相关理论和方法的不断创新和进步。

石墨烯是近年来引人注目、发展迅速的一种新材料,很多科技工作者也开展了石墨烯基材料在环境污染控制方面的研究与开发,但迄今尚无相关专著出版。本书作者敏锐地洞察到这种新型环境功能材料重要的学术和应用价值,历时数年深究其理,在持久性有机污染物和重金属检测、有机污染物和重金属离子的吸附与分离、有机污染物的催化降解等领域做了大量卓有成效的研究,取得了一些重要研究成果。基于石墨烯基功能材料,他们建立了污染物半定量快速识别检测方法,解决了微量污染物高灵敏识别的难题;开辟了污染物高效捕集材料制备的新途径,克服了石墨烯及其复合物污染物捕集材料在制备过程中存在的成本高、环境毒副作用大等缺点,加快了石墨烯基材料在环境领域实际应用的步伐;揭示了污染物去除材料的结构与性能调控原理,阐述了污染物高效去除与石墨烯基材料结构之间的调控机制,提高了持久性污染物的去除效率。这些研究工作具有较好的系统性和创新性。

该专著不但总结了作者多年来采用石墨烯基材料在环境污染控制技术领域所取得的研究成果,而且全面分析和系统归纳了国内外有关石墨烯基功能材料在环境领域的应用理论与方法的研究进展,并对一些相关科学技术问题进行了深入思考和展望。本书可为从事相关研究与开发的同行们提供有益借鉴。

中国科学院金属研究所



2015年9月21日

前 言

环境污染对人们的生命安全和可持续发展造成的危害日益凸显。因此,环境污染控制已迫在眉睫,如何有效去除环境污染物尤其是持久性污染物成为了当今环境领域的研究热点和重点,其中高效环境功能材料的开发备受关注。虽然石墨烯及石墨烯基复合材料在污染物检测、有机污染物的吸附与分离、重金属离子的吸附与分离、有机污染物的光催化降解等领域已经得到广泛应用,但是存在亟待解决的关键科学问题:污染物高效去除与石墨烯基材料结构之间的调控机制。为此,本课题组多年来在该领域进行了大量的理论与应用研究。

本课题组开发出具有快速、绿色、可控的石墨烯及其复合物制备技术,阐述了污染物高效去除与石墨烯基材料结构之间的调控机制,对切实解决环境污染控制技术开发具有重要的科学意义和实际应用价值。

本书主要介绍石墨烯基材料用于污染物的深度去除的理论和方法,并与实践应用相结合。全书共设7章,系统探讨了石墨烯基材料用于污染物去除的基本规律,阐述了材料结构控制和性能调控的方法,全面概括了石墨烯分别与金属、硫化物、氧化物、聚合物以及其他碳材料复合物的可控制备技术,深入解析了制备方法-材料结构-污染物去除之间的相互关系,提出了石墨烯基材料构建及其在环境应用中有待解决的科学问题。本专著系统总结了研究小组在石墨烯基材料用于污染物的深度去除理论与方法方面多年的研究工作,也对一些重要科学问题进行了深入思考。全面分析了国内外在相关领域的研究进展与展望,希望对从事相关研究的同行们有良好的借鉴作用。

本书中介绍的主要工作得到国家自然科学基金重点项目“城市再生水利用过程中低剂量污染物的高效去除机制”(编号:51238002)、国家自然科学基金项目“水中有机污染物催化分解协同能源产生”(编号:51478171)、国家自然科学基金项目“精细界面结构石墨烯基复合物/二氧化钛纳米管阵列功能材料及降解有机污染物的机理研究”(编号:51178173)、湖南省杰出青年基金项目“低剂量持久性污染物废水的深度净化与机制研究”(编号:14JJ1015)以及江西省持久性污染物控制与资源循环利用重点实验室开放基金课题“石墨烯基复合物敏化二氧化钛纳米管阵列及降解有机污染物机制研究”(编号:ST201222001)和“光-电催化分解有机污染物协

试读结束: 需要全本请在线购买: www.ertongbook.com

同能源产生”(编号:ST201422004)等的资助,在此表示衷心感谢。在本书撰写的过程中,课题组的同事和同学做了大量工作,在此一并表示诚挚的谢意。

本书的撰写力图体现系统性、实践性和前沿性,但由于该领域涉及学科较多,新成果、新应用层出不穷,限于笔者知识水平,书中难免有错误和不妥之处,敬请专家、同行以及广大读者批评指正。

目 录

序	
前言	
第 1 章 石墨烯基环境功能材料概述	1
1.1 石墨烯的结构与特性	1
1.1.1 石墨烯的结构	1
1.1.2 石墨烯的特性	2
1.2 石墨烯的制备方法	2
1.2.1 微机械剥离法	2
1.2.2 化学气相沉积法	2
1.2.3 SiC 热解外延生长法	3
1.2.4 氧化还原法	3
1.2.5 溶剂热法	4
1.2.6 溶剂剥离法	4
1.3 石墨烯基复合材料的制备	5
1.3.1 机械混合	5
1.3.2 水热反应	5
1.3.3 电化学沉积	5
1.3.4 自组装	6
1.3.5 溶胶-凝胶法	6
1.3.6 其他方法	7
1.4 石墨烯基功能材料在环境领域的应用	7
1.4.1 污染物检测	7
1.4.2 有机污染物吸附分离	9
1.4.3 重金属离子吸附分离	9
1.4.4 有机污染物光催化降解	10
1.5 展望	11
参考文献	11
第 2 章 光电沉积石墨烯对有机污染物的检测和降解	15
2.1 光沉积石墨烯	16
2.1.1 光沉积工艺	16

2.1.2	光沉积机理	16
2.1.3	石墨烯结构与特性	17
2.1.4	光催化降解有机染料	21
2.2	电沉积石墨烯	22
2.2.1	一步电沉积工艺	22
2.2.2	电沉积机理	23
2.2.3	石墨烯结构与特性	23
2.2.4	同步检测苯二酚异构体	28
2.3	光电共还原沉积石墨烯	29
2.3.1	光电共还原沉积工艺	29
2.3.2	光电共还原沉积机理	30
2.3.3	石墨烯结构与特性	32
2.3.4	光催化降解 9-蒽羧酸	35
2.4	展望	37
	参考文献	37
第3章	金属-石墨烯对有机污染物的检测和降解	40
3.1	金属-石墨烯共电沉积影响因素	41
3.1.1	金属前驱物电荷影响	41
3.1.2	金属前驱物浓度影响	41
3.1.3	前驱物对复合材料形貌控制	41
3.2	Au-石墨烯	43
3.2.1	Au-石墨烯修饰电极的制备	43
3.2.2	电化学检测人体分泌物	46
3.2.3	电化学检测硝基苯酚	47
3.2.4	Au-石墨烯电致发光系统	53
3.2.5	电致发光检测五氯苯酚	56
3.2.6	Au-还原氧化石墨烯-二氧化钛纳米管阵列光催化剂的制备	60
3.2.7	光催化降解有机染料	66
3.3	Ag-石墨烯	68
3.3.1	Ag-石墨烯光催化剂的一步电沉积制备	68
3.3.2	一步电沉积 Ag-石墨烯光催化剂的结构与特性	69
3.3.3	一步电沉积 Ag-石墨烯光催化降解 2,4-二氯苯氧乙酸	72
3.3.4	Ag-石墨烯光催化剂的分步电沉积制备	75
3.3.5	分步电沉积 Ag-石墨烯光催化剂的结构与特性	75
3.3.6	分步电沉积 Ag-石墨烯光催化降解 2,4-二氯苯氧乙酸	79

3.4 展望	81
参考文献	82
第4章 硫化物半导体-石墨烯光催化降解有机污染物	87
4.1 PbS-石墨烯	87
4.1.1 PbS-石墨烯光催化剂的制备	87
4.1.2 光催化剂结构与特性	88
4.1.3 光催化降解五氯酚	93
4.2 CuInS ₂ -石墨烯	96
4.2.1 CuInS ₂ -石墨烯光催化剂的制备	96
4.2.2 光催化剂的结构与特性	96
4.2.3 光催化降解 2,4-二氯苯氧乙酸	99
4.3 CdTe-石墨烯	103
4.3.1 CdTe-石墨烯光催化剂的制备	103
4.3.2 光催化剂的结构与特性	103
4.3.3 光催化降解 2,4-二氯苯氧乙酸	106
4.4 CdS-石墨烯	108
4.4.1 CdS-石墨烯光催化剂的制备	108
4.4.2 光催化剂的结构与特性	108
4.4.3 光催化降解有机染料	111
4.4.4 CdS 光腐蚀抑制机制	113
4.5 展望	115
参考文献	115
第5章 其他半导体-石墨烯光催化降解有机污染物	120
5.1 氧化铁-TiO ₂ -石墨烯	121
5.1.1 氧化铁-TiO ₂ -石墨烯光催化剂的制备	121
5.1.2 光催化剂的结构与特性	122
5.1.3 光催化降解持久性有机污染物	125
5.1.4 光催化处理实际有机废水	133
5.2 TiO ₂ -石墨烯-TiO ₂ 纳米管阵列	133
5.2.1 TiO ₂ -石墨烯-TiO ₂ 纳米管阵列光催化剂的制备	134
5.2.2 光催化剂的结构与特性	134
5.2.3 光催化降解除草剂	138
5.3 Ag ₃ PO ₄ -石墨烯	140
5.3.1 Ag ₃ PO ₄ -石墨烯光催化剂的制备	141
5.3.2 光催化剂的结构与特性	141

5.3.3	光催化降解有机染料	144
5.4	TiO ₂ /Ag-石墨烯	148
5.4.1	TiO ₂ /Ag-石墨烯光催化剂的制备	149
5.4.2	光催化剂的结构与特性	149
5.4.3	光催化降解有机染料	151
5.5	展望	153
	参考文献	153
第6章	聚合物-石墨烯对有机污染物和重金属的检测与吸附	157
6.1	壳聚糖-石墨烯	158
6.1.1	壳聚糖-石墨烯传感器的构建	158
6.1.2	传感器的结构与特性	159
6.1.3	甲基对硫磷的检测	164
6.2	壳聚糖/Au-石墨烯	166
6.2.1	壳聚糖/Au-石墨烯传感器的构建	166
6.2.2	传感器的结构与特性	167
6.2.3	铅离子的检测	171
6.3	低聚硅氧烷-石墨烯	174
6.3.1	低聚硅氧烷-石墨烯吸附剂的制备	175
6.3.2	吸附剂的结构与特性	175
6.3.3	重金属离子的吸附分离	179
6.4	聚硅氧烷-石墨烯凝胶	188
6.4.1	聚硅氧烷-石墨烯凝胶吸附剂的制备	188
6.4.2	吸附剂的结构与特性	189
6.4.3	重金属离子的吸附分离	190
6.5	聚丙烯酸-石墨烯双网络凝胶	195
6.5.1	聚丙烯酸-石墨烯双网络凝胶吸附剂的制备	196
6.5.2	吸附剂的结构与特性	197
6.5.3	重金属离子的吸附分离	200
6.6	展望	208
	参考文献	208
第7章	碳-石墨烯对有机污染物的检测	215
7.1	碳量子点-石墨烯	216
7.1.1	碳量子点-石墨烯传感器的构建	216
7.1.2	传感器的结构与特性	220
7.1.3	五氯酚的检测	225

7.2 碳纳米管-石墨烯	231
7.2.1 碳纳米管-石墨烯传感器的构建	231
7.2.2 传感器的结构与特性	233
7.2.3 对二苯酚的检测	235
7.3 碳纳米管-CdS 量子点-石墨烯	236
7.3.1 碳纳米管-CdS 量子点-石墨烯传感器的构建	236
7.3.2 传感器的结构与特性	237
7.3.3 五氯酚的检测	239
7.4 展望	243
参考文献	244

第 1 章 石墨烯基环境功能材料概述

1.1 石墨烯的结构与特性

1.1.1 石墨烯的结构

石墨烯(graphene)是一种由 sp^2 杂化的碳原子键合,每个碳原子通过 C—C σ 键与其他三个碳原子相连,剩余的 p 轨道形成共轭大 π 键而呈蜂巢晶格排列的二维材料。在单层石墨烯中,其厚度仅为 0.335 nm,是只有一个碳原子层厚度的超薄二维材料。理想状态下石墨烯为平整的二维晶体,但理论证明严格的二维晶体在热力学上是不稳定的,石墨烯在纳米尺度上存在微观扭曲,降低了表面能,使其可稳定存在。另外,石墨烯通过团包、卷曲、堆垛就可形成 C_{60} 、碳纳米管以及石墨(图 1-1),石墨烯是构筑其他碳材料的原型。

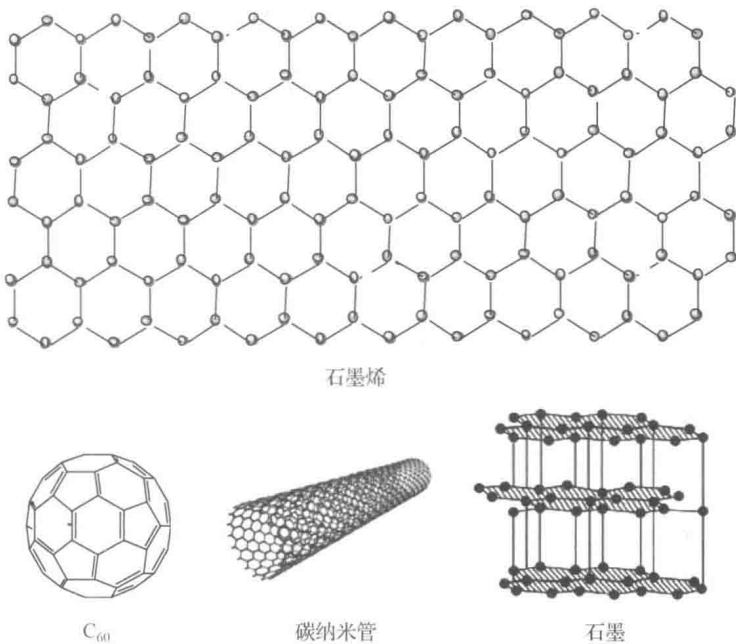


图 1-1 石墨烯通过团包、卷曲、堆垛形成的 C_{60} 、碳纳米管和石墨材料

1.1.2 石墨烯的特性

石墨烯独特的结构,使其具有许多优异的物理化学特性。第一,优良的导电性,其电子传输速度达到了光速的 $1/300$ 。在石墨烯中,每个碳原子以 C—C σ 键与其他三个原子相连,剩余的 p 轨道形成共轭大 π 键, π 电子可以在这种稳定的六元环晶格结构中自由移动,因此石墨烯具有良好的导电性;第二,优异的力学性质,比钻石还要坚硬,比世界上最好的钢铁的硬度还要高上 100 倍,这正是由于石墨烯中每个碳原子通过刚性的 σ 键与相邻的 3 个碳原子形成稳定的六角形平面结构所决定的;第三,巨大的比表面积,按照理论计算,达到了 $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$;第四,优异的热导率,室温下单层的石墨烯热导率可到 $5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$;此外,石墨烯还具有良好的透光性(97.7%的透光率)和优异的磁性等。基于这些卓越的理化性质,石墨烯在新能源、环境处理、光电催化、微电子器件等方面具有非常大的应用前景。

1.2 石墨烯的制备方法

1.2.1 微机械剥离法

机械剥离法就是对石墨晶体施加机械力(摩擦力、拉力等),将石墨烯或石墨烯纳米片层从石墨晶体中分离出来的方法。2004 年,英国曼彻斯特大学物理学家 Novoselov 等^[1],通过微机械剥离的方法,成功地从高定向热裂解石墨(highly oriented pyrolytic graphite, HOPG)上剥离得到了单层的石墨烯。该制备方法简单,得到的石墨烯缺陷比较少、质量高,但是利用此方法得到的石墨烯量非常低,而且费时费力,重复性差,难以精确控制得到的石墨烯的厚度,因此利用此方法难以实现石墨烯的大面积和规模化生产。

1.2.2 化学气相沉积法

为了实现石墨烯的规模化制备,研究者们借鉴半导体工业中应用最为广泛的化学气相沉积法来制备石墨烯。化学气相沉积法(chemical vapor deposition, CVD)是指利用甲烷、乙醇或乙烯等含碳化合物的小分子作为碳源,通过高温淬火使碳原子沉积在平面基底(如金属薄膜,金属单晶等)表面形成石墨烯,最后采用化学腐蚀的方法去除金属基底后即可得到独立的石墨烯片层。石墨烯的 CVD 生长主要涉及三个方面:碳源,生长基体和生长条件^[2]。目前利用 CVD 法制备石墨烯最突出的团队有韩国成均馆大学的 Kim 等^[3]、美国麻省理工学院的 Kong 等^[4] 研究组。该制备方法相对简单易行,并且得到石墨烯的质量相对较高,易得到单层或少层石墨烯,基本上可以满足规模化生产制备高质量石墨烯的要求,但是制备工艺

条件烦琐,设备要求苛刻,成本较高。

1.2.3 SiC 热解外延生长法

SiC 热解外延生长法是以单晶 SiC 为原料,在高温和超高真空条件下, SiC 发生分解, Si 原子发生气化, 而剩下的碳原子进行结构重排, 在 SiC 表面形成石墨烯片层。其中 Heer 小组^[5]在 1300 °C 高温高真空条件下通过外延生长法, 以 6H-SiC 为原料, 制备出了只有一个至两个碳原子层厚度的石墨烯片层。利用该方法可以制备单层至多层的石墨烯片层, 并且制备石墨烯的质量较高, 但是由于 SiC 价格昂贵, 石墨烯的生长条件非常苛刻, 并且要实现石墨烯从 SiC 基底上进行转移较为困难, 因此该方法并不适合石墨烯的大规模生产, 一般用于以 SiC 为基底的石墨烯器件的研究。

1.2.4 氧化还原法

氧化还原法是指将天然或人造石墨在强酸、强氧化剂的条件下生成氧化石墨, 经过超声剥离, 制备出稳定的氧化石墨烯分散体系, 然后还原氧化石墨烯表面的含氧官能团, 如羟基、羧基和环氧基等以制备石墨烯。

氧化石墨的制备方法主要有三种: Brodie 法、Staudenmaier 法和 Hummers 法。其中 Hummers^[6]法采用浓硫酸、硝酸钠、高锰酸钾和过氧化氢作为插层氧化剂, 通过低温反应、中温反应和高温反应梯度升温三步反应来制备氧化石墨, 相比前两种方法, 它的优点是耗时较短, 安全性较高, 制备的氧化石墨的氧化程度较高等^[7]。

根据还原方式的不同, 氧化石墨的还原方法分为: 化学还原方法、电化学还原方法和光还原法等。化学还原方法是通过加入化学还原剂将氧化石墨烯稳定分散体系还原成石墨烯的方法。常用的化学还原剂有: 水合肼^[8], 硼氢化钠^[9], 维生素 C^[10], 铁粉^[11]和葡萄糖^[12]等。不同的还原剂的还原能力不同, 得到的石墨烯的性质也有所差别。而电化学还原方法是在三电极系统中, 直接将氧化石墨烯在工作电极表面进行还原的方法。Xia 课题组^[13]和 Zhang 课题组^[14]将氧化石墨滴涂在工作电极表面然后进行电化学还原。不过这种方法制备的还原氧化石墨烯纯度不高, 结构不可控。Liu 等^[15]率先从氧化石墨烯的分散液中通过电化学还原直接沉积石墨烯到电极表面, 这种还原方式简单快速干净环保, 引起广泛关注。光还原方式也是通过将石墨进行氧化超声剥离得到氧化石墨烯, 利用紫外光照的方式, 进行还原除去部分含氧官能团而制备石墨烯的方法。其中 Kamat 等^[16]将氧化石墨烯与二氧化钛的悬浮液利用紫外光进行还原得到了石墨烯/二氧化钛的光催化材料, 另外二氧化钛纳米颗粒在一定程度上防止了超石墨烯的进一步堆垛。这种方式比较简单, 适合构筑石墨烯与一些半导体的复合材料, 从而拓宽了石墨烯的应用领域。

虽然利用氧化还原法可以有效地将氧化石墨烯还原成石墨烯,除去碳层间的各种含氧官能团,但是得到的石墨烯的结构存在一定的缺陷,且其导电性与理论值相差仍然太远,另外宏量制备石墨烯会带来一定的废液污染等。例如,五元环、七元环等的拓扑缺陷或者羟基等基团的结构缺陷,这些将导致石墨烯部分电化学性能损失,使得石墨烯的应用受到一定的限制。但是这种制备方法非常简便且成本较低,不仅可以制备石墨烯,还可以制备石墨烯的复合材料,更加拓宽了石墨烯的应用领域。尤其在制备复合材料时,氧化还原法更是体现出非常大的优势,以其简单易行的工艺成为实验室制备石墨烯的主流,也得到广大研究者的青睐。利用该方法制备石墨烯的产量高,成本低,是目前大规模制备石墨烯的主流方法,但制备得到的石墨烯的结构缺陷较多,在一定程度上使得石墨烯的应用受到限制。

1.2.5 溶剂热法

溶剂热法是指在特定的密闭反应器(如高压釜)中,加入有机溶剂反应介质,同时放入一种或者几种原料,进行加热,利用体系自身产生高压而生成石墨烯前驱体,然后进行快速裂解的方法。Choucair 研究小组^[17]以乙醇和金属钠为原料,在高压反应釜中进行加热至 220 °C 反应 72 h,得到固相产物,随后将固相产物进行热解,最终制备得到石墨烯。虽然常规溶剂热法具备能够解决工业化生产的问题,但是产品还是存在低电导率的不足。为了解决这一问题,研究者们将溶剂热法与氧化还原法结合起来制备石墨烯。其中 Dai 课题组^[18]把由化学方法制备的氧化石墨放入高压反应釜中 180 °C 进行加热反应,以 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)为反应介质,制备出来的石墨烯薄膜是一种具有低缺陷、高导电性的石墨烯。溶剂热法因在高温高压封闭体系下可制备出高质量石墨烯的特点而越来越受科学家的关注。溶剂热法和其他制备方法的结合将成为石墨烯制备的又一亮点。

1.2.6 溶剂剥离法

溶剂剥离法是将膨胀石墨或者氧化石墨分散于有机溶剂中,而有机溶剂会插入到石墨层间,从而减弱了石墨层间的范德华力,再进一步借助超声辅助,层层剥离,从而获得石墨烯。

Hernandez 等^[19]采用该方法制备石墨烯,研究发现适合剥离石墨的溶剂的表面张力在 40~50 N m⁻¹时,剥离效果最好,同时在氮甲基吡咯烷酮中得到的石墨烯的产率最高,可达 8%,且电导率高达 6500 S m⁻¹。Barron 等^[20]研究发现适合于溶剂剥离法制备石墨烯的材料有热膨胀石墨。高定向热裂解石墨或微晶人造石墨制备所得的石墨烯没有引入杂质。因此利用该方法制备的石墨烯具有质量高,结构缺陷少的优点,但是产率较低,不能够进行大规模的生产,也就限制了其在工业上的应用。

1.3 石墨烯基复合材料的制备

石墨烯复合材料的制备大多是基于石墨烯制备方法的改进或者衍生而得到的,如机械剥离法^[1]、外延生长法^[21]、化学气相沉积法(CVD)^[22]、化学氧化还原法^[23]、化学合成法^[24]和电化学还原法^[13]等,其他方法还包括机械混合、水热反应、自组装等。

1.3.1 机械混合

机械混合法是指将纳米粉体直接混合,是一种简单易行的方法。将石墨烯与其他纳米材料直接混合则得到石墨烯复合材料,为提高材料的复合均匀度,一般采用石墨烯分散液与纳米材料充分超声混合后烘干的方式。Wu等^[25]将制备的聚苯胺纳米线分散溶于水中,加入石墨烯分散液后再次超声,经过离心分离得到石墨烯聚苯胺纳米线复合材料,可以从扫描电镜表征照片观察到石墨烯/聚苯胺复合材料呈现层状结构。但是机械混合的方法也存在一定的缺陷,如:所得复合材料的纳米单元空间分布参数难以确定;纳米材料和石墨烯都易于团聚;由于材料间大多是以吸附等物理作用复合在一起因而容易产生两相分离,这些都会影响复合材料的综合性能。

1.3.2 水热反应

水热法是一种常用的方法,它可以用来合成无机纳米粒子或者有机物同石墨烯形成的复合材料,在合成不同材料时一般所采用的条件各不相同。合成无机纳米粒子复合材料时一般会使用高温反应釜在较高的温度和压力条件下,经反应后复合材料无需进行进一步的退火煅烧。Lee等^[26]以无定形 TiO_2 纳米颗粒(NPs)和氧化石墨烯(GO)为原料利用两步水热法合成了还原氧化石墨烯(rGO)包裹的锐钛矿晶型的 TiO_2 NPs。石墨烯/有机物复合材料也可以使用水热的方法来合成,同样在控制不同的反应条件下可以合成不同种类和形貌的石墨烯复合材料。主要可以分为:石墨烯填充复合材料,Yan等^[27]用水热法制备rGO与聚酰胺-12填充复合材料;有机物功能化的石墨烯,Nandi等^[28]将甲基纤维素(MC)同GO反应制备成功能化的GO/MC,并应用于荧光增强检测硝基化的芳香化合物,具有很好的效果。水热法制备石墨烯复合材料是一种相对其他方法比较简单可行的方法,并且在反应的过程中不需使用还原剂等物质,不会引入杂质,使用的设备也相对简易。但是由于在反应的过程中rGO以及其他材料同样面临团聚的问题,这样就会大大影响到复合材料的综合性能。

1.3.3 电化学沉积

电化学方法是一种灵巧而且操作简单的方法。电化学方法简单来说就是电

镀,电镀是一项运用了上百年的技术,目前已广泛用于工业生产,而现代的电化学制备纳米材料也是从这一类技术里面衍生出来的。其原理是每一种化学物质都有相应的氧化还原电位,在一定的电压范围内会发生氧化还原反应,同时形成一定结构的材料。电化学的方法有多种,根据其反应条件不同来区分主要有:循环伏安法^[29]、电泳沉积法^[30]。电化学方法被广泛使用于制备各种纳米材料以及纳米复合材料,如单金属纳米粒子^[31]、合金纳米粒子^[32]、无机半导体材料^[33]。石墨烯材料的电化学制备方法也是多种多样的,以上涉及的几种电化学方法均有过相关的报道。Liu 等^[15]使用循环伏安法,在磷酸缓冲液内电沉积制备了 rGO 薄膜,在这个基础上又继续提出一步电沉积制备 rGO/Au NPs 复合材料^[34],并且通过扫描电子显微镜(SEM)表征后看到所得的材料是层状结构。Boccaccini 等^[35]报道了使用脉冲电沉积制备 rGO,并探讨了电泳沉积 GO 的动力学原理,为今后电泳沉积制备 rGO 提供了一定的理论支撑。Tsai 等^[36]在 0.8 V 的恒电压条件下以吡咯单体(Py)和 GO 为电沉积溶液,经沉积得到 rGO/PPy 复合材料。Cao 等^[37]使用静电纺丝沉积法制备了能够编织的 rGO,这为大规模制备 rGO 以及 rGO 复合材料提供了一定的思路。

1.3.4 自组装

自组装是指复合材料的基本结构单元(分子、纳米材料、微米或更大尺度的物质)基于非共价键(氢键、 π - π 相互作用、毛细现象、范德华力)的相互作用自发地组装或者聚集形成性质稳定并且具有一定规则几何外观结构的一种技术。在自组装进行的过程中,由自组装技术制备的石墨烯复合材料目前主要有以下几种:①特定结构的石墨烯材料,Yin 等^[38]使用二甲基双十八烷基铵(DODA)作为表面活性剂功能化 GO 后,在不同的基底上可以自组装出不同结构的石墨烯材料,并在储能领域内显示很好的应用潜力;②金属氧化物纳米粒子/石墨烯复合材料,目前使用自组装制备的这一类材料主要有 MoO₂/石墨烯多级纳米结构^[39]和 GeO₂/石墨烯复合材料^[40]等;③有机聚合物/石墨烯复合材料,Mann 等^[41]报道了利用聚乙烯经磺酸盐稳定后的氧化石墨烯和聚乙酸乙烯酯为原料自组装后,再经过液氮的超低温处理后冷冻干燥形成多孔状三维结构的复合材料。自组装技术简便易行,无须特殊装置,通常以水为溶剂,具有沉积过程和膜结构分子级控制的优点。可以利用连续沉积不同组分,制备膜层间二维甚至三维有序的结构,实现膜的光、电、磁等功能,还可模拟生物膜,因此近年来受到广泛的重视。但是自组装技术的过程中不可避免地会使用一些有机溶剂和表面活性剂,这些溶剂很大一部分会给环境带来一定的压力,也是自组装技术的一个不足之处。

1.3.5 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是一种操作条件温和的制备方法。溶胶-凝胶法就是以无机物或