THE STRUCTURE REGULATION, FUNCTIONAL ASSEMBLY AND APPLICATION STUDY OF GRAPHENES

石墨烯结构调控、功能组装及其应用研究

赵　扬　曲良体　著

北京理工大学出版社
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

石墨烯结构调控、功能组装及其应用研究

赵扬　曲良体　著

北京理工大学出版社
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

内 容 简 介

本书以石墨烯为基础材料，开展对石墨烯材料新型结构和组装的研究，发掘石墨烯基材独特新颖的性质，进一步拓展其在能量储存与转换领域的应用。为此，本书主要围绕两种途径对石墨烯改性和组装进行总结和介绍：一种是石墨烯的本征结构调控，另一种是石墨烯的功能组装。并且，本书在此基础上开展功能化的石墨烯材料在电化学能量转换和储存方面的应用研究。

本书能够提供石墨烯材料的结构调控和功能组装及应用研究现状、基本策略和方法，可供材料、化学相关专业的研究生和高年级本科生学习和阅读。

版权专有　侵权必究

图书在版编目（CIP）数据

石墨烯结构调控、功能组装及其应用研究 / 赵扬，曲良体著. —北京：北京理工大学出版社，2020.7

ISBN 978-7-5682-8678-7

Ⅰ. ①石…　Ⅱ. ①赵…　②曲…　Ⅲ. ①石墨–纳米材料–研究　Ⅳ. ①TB383

中国版本图书馆CIP数据核字（2020）第117242号

出版发行 / 北京理工大学出版社有限责任公司

社　　址 / 北京市海淀区中关村南大街5号

邮　　编 / 100081

电　　话 / (010)68914775(总编室)

(010)82562903(教材售后服务热线)

(010)68948351(其他图书服务热线)

网　　址 / http://www.bitpress.com.cn

经　　销 / 全国各地新华书店

印　　刷 / 保定市中画美凯印刷有限公司

开　　本 / 710毫米 × 1000毫米　1/16

印　　张 / 8.75　　责任编辑 / 孙　澍

字　　数 / 139千字　　文案编辑 / 孙　澍

版　　次 / 2020年7月第1版　2020年7月第1次印刷　　责任校对 / 刘亚男

定　　价 / 39.00元　　责任印制 / 李志强

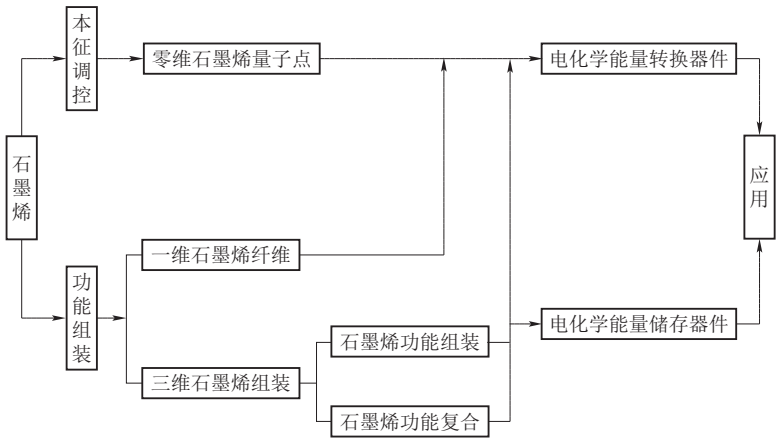
图书出现印装质量问题，请拨打售后服务热线，本社负责调换

前　言

近年来，因其独特的性质，作为sp^2杂化的单原子层二维晶体，石墨烯具有大的比表面积、高的载流子迁移率、良好的机械和化学稳定性，在科学界激起了巨大的研究热潮。单纯对石墨烯材料本身的研究已经远远满足不了实际应用的需求，如何更好地对石墨烯进行改性和调控，拓展石墨烯材料在各个领域的应用，是纳米科学界研究的重点和难点，也是实现石墨烯材料从基础研究到应用的方向和目标。

本书以石墨烯为基础材料，开展对石墨烯材料新型结构和组装的研究，发掘石墨烯基材独特新颖的性质，进一步拓展其在能量储存与转换领域的应用。本书共分为8章。第1章介绍了石墨烯材料的结构特点、调控与组装方法及应用研究。第2～7章主要围绕两种途径介绍石墨烯的改性研究：一方面为石墨烯的本征结构调控（第2章），介绍了一种简单、有效的调控石墨烯量子点本征结构的电化学方法，调节了石墨烯量子点固有的光学和电子特性，为量子点在能量转化等领域的应用开辟了新的方向。另一方面，为石墨烯的功能组装，介绍了一种连续化同轴湿法纺丝技术，实现了形貌可控的氧化石墨烯中空纤维的连续化生产（第3章）；介绍了一种小分子辅助超轻石墨烯组装的新方法，该方法利用吡咯共轭分子与石墨烯片层间的分子间作用力，通过一步水热法，实现了三维大孔、超轻石墨烯网络结构的组装（第4章）；介绍了一种金属氧化物辅助三维石墨烯原位刻蚀孔洞和原位电化学合成石墨烯功能复合结构的方法，实现多种杂原子掺杂多孔石墨烯网络结构的制备（第5章），以及可形变石墨烯功能复合材料的构筑（第6章）；介绍了以石墨烯为模板，构建具有特殊结构组装体的功能复合材料（第7章）。此外，通过对石墨烯的改性和功能组装，介绍了石墨烯及其功能组装体在电化学能量转换和储存等领域的应用研究（第2～7章）。第8章介绍了石墨烯结构调控与组装的研究前景。

本书内容的设计流程图如下：



本书由北京理工大学赵扬编著，书中研究内容得到了曲良体教授的悉心指导，在此表示衷心感谢。此外，还要感谢北京理工大学优秀博士学位论文出版项目基金资助。

由于作者水平有限，书中难免存在不当之处，恳请读者批评指正。

赵　扬

2020年6月于北京

目　录

第1章　绪论 ……1
1.1　石墨烯简介 ……1
1.1.1　石墨烯的研究历史 ……1
1.1.2　石墨烯的结构与性质 ……2
1.1.3　石墨烯的制备方法 ……4
1.2　石墨烯的结构调控 ……5
1.2.1　石墨烯的分子调控 ……6
1.2.2　石墨烯的尺寸调控 ……10
1.3　石墨烯的组装 ……13
1.3.1　石墨烯的自组装 ……13
1.3.2　石墨烯的共组装 ……18
1.4　基于石墨烯及其功能组装体的应用 ……20
1.4.1　氧还原反应 ……20
1.4.2　超级电容器 ……21
1.4.3　电催化产氢 ……22
1.5　选题依据和研究目的 ……23
参考文献 ……25
第2章　零维氮掺杂石墨烯量子点的制备及其氧还原性能研究 ……33
2.1　引言 ……33
2.2　实验方法 ……34
2.2.1　原料 ……34
2.2.2　氧化石墨烯溶液的合成 ……34
2.2.3　石墨烯薄膜的制备 ……34
2.2.4　氮掺杂石墨烯量子点的合成 ……35
2.2.5　氮掺杂石墨烯量子点/石墨烯的合成 ……35
2.2.6　仪器测试 ……36
2.3　结果与讨论 ……37

2.3.1 氮掺杂石墨烯量子点的物性表征 ……37
2.3.2 氮掺杂石墨烯量子点/石墨烯的氧还原性能研究……42
2.4 本章小结 ……45
参考文献 ……45
第3章 石墨烯功能化组装——一维石墨烯基材的中空纤维 ……48
3.1 引言 ……48
3.2 实验方法 ……49
3.2.1 原料 ……49
3.2.2 氧化石墨烯溶液的合成 ……49
3.2.3 氧化石墨烯/石墨烯中空纤维的可控制备……49
3.2.4 功能化氧化石墨烯/石墨烯中空纤维的可控制备……49
3.2.5 “项链”结构的氧化石墨烯/石墨烯中空纤维的可控制备 ……50
3.2.6 仪器测试 ……50
3.3 结果与讨论 ……50
3.3.1 氧化石墨烯中空纤维的结构表征 ……50
3.3.2 氧化石墨烯功能化中空纤维的结构表征 ……55
3.3.3 石墨烯及其功能化中空纤维的结构表征与性能研究 ……56
3.3.4 “项链”结构的氧化石墨烯/石墨烯中空纤维的结构表征 ……58
3.4 本章小结 ……62
参考文献 ……62
第4章 石墨烯功能结构组装——三维超轻石墨烯网络结构及性能研究 …65
4.1 引言 ……65
4.2 三维超轻石墨烯的功能组装 ……66
4.2.1 初始原料选取 ……66
4.2.2 氧化石墨烯溶液的合成 ……66
4.2.3 超轻石墨烯的制备 ……67
4.2.4 仪器测试条件 ……67
4.3 超轻石墨烯的结构表征 ……68
4.3.1 形成机制 ……68
4.3.2 形貌表征 ……69
4.3.3 结构与组成表征 ……70
4.4 超轻石墨烯的热稳定性及吸附性能研究 ……71
4.4.1 热稳定性能研究 ……71
4.4.2 吸附性能研究 ……72
4.5 超轻石墨烯的超级电容器性能研究 ……73

4.6 超轻石墨烯的氧还原性能研究 ……75
4.7 本章小结 ……77
参考文献 ……78
第5章 石墨烯功能结构组装——石墨烯纳米网孔的三维网络结构及其电催化性能研究 ……81
5.1 引言 ……81
5.2 三维石墨烯纳米网孔结构的制备与结构调控 ……82
5.2.1 初始原料选取 ……82
5.2.2 氧化石墨烯溶液的合成 ……82
5.2.3 三维石墨烯纳米网孔的制备 ……83
5.2.4 氮掺杂三维石墨烯纳米网孔的制备 ……83
5.2.5 硫掺杂三维石墨烯纳米网孔的制备 ……83
5.2.6 氮和硫共掺杂三维石墨烯纳米网孔的制备 ……83
5.2.7 其他参照样品的制备 ……84
5.2.8 仪器测试条件 ……84
5.3 氮掺杂三维石墨烯纳米网孔的结构表征及电催化性能研究 ……85
5.3.1 氮掺杂三维石墨烯纳米网孔的结构表征 ……85
5.3.2 氮掺杂三维石墨烯纳米网孔的电化学活性研究 ……89
5.4 氮和硫共掺杂三维石墨烯纳米网孔的结构表征及电催化性能研究 ……90
5.4.1 氮和硫共掺杂三维石墨烯纳米网孔的结构表征 ……90
5.4.2 氮和硫共掺杂三维石墨烯纳米网孔的电催化性能研究 ……92
5.5 本章小结 ……94
参考文献 ……95
第6章 石墨烯功能复合组装——三维可压缩石墨烯/聚吡咯的复合水凝胶及在新型可压缩电容器中的应用 ……97
6.1 引言 ……97
6.2 实验方法 ……98
6.2.1 原料 ……98
6.2.2 氧化石墨烯溶液的合成 ……98
6.2.3 石墨烯/聚吡咯复合水凝胶的制备 ……98
6.2.4 仪器测试 ……99
6.3 结果与讨论 ……100
6.3.1 石墨烯/聚吡咯复合水凝胶的结构表征 ……100
6.3.2 石墨烯/聚吡咯复合水凝胶的力学性能研究 ……103

6.3.3 石墨烯/聚吡咯复合水凝胶可压缩超级电容器的研究 ……107
6.4 本章小结 ……109
参考文献 ……109
第7章 石墨烯功能复合组装——石墨烯/石墨化氮化碳纳米条带的组装及其电催化性能研究 ……112
7.1 引言 ……112
7.2 实验方法 ……113
7.2.1 原料 ……113
7.2.2 氧化石墨烯溶液的合成 ……113
7.2.3 石墨化氮化碳的制备 ……113
7.2.4 石墨烯/石墨化氮化碳纳米条带复合材料的制备 ……113
7.2.5 仪器测试 ……114
7.3 结果与讨论 ……114
7.3.1 石墨烯/石墨化氮化碳纳米条带复合材料的结构表征 ……114
7.3.2 石墨烯/石墨化氮化碳纳米条带复合材料的电催化性能研究 …119
7.3.3 石墨化氮化碳纳米条带结构在石墨烯表面的形成机理 ……121
7.4 本章小结 ……126
参考文献 ……127
第8章 结论与展望 ……130
8.1 结论 ……130
8.2 展望 ……131

第1章

绪　论

1.1　石墨烯简介

作为具有单原子层厚度的二维结构碳纳米材料，石墨烯的问世引发了科学界极大的研究热潮。石墨烯的π共轭体系使得其具有出色的机械、热学及电学性质，已经成为科学界理论和实验方面重要的研究内容之一。

1.1.1　石墨烯的研究历史

自1985年至1991年相继发现了零维富勒烯和一维碳纳米管以来[1, 2]，碳纳米材料一直是科学研究领域的重要研究内容之一。关于准二维晶体碳材料是否能稳定存在，一直是科学界备受争议的问题。早在80多年前，著名的物理学家Landau等在理论上预言，准二维晶体材料因为其本身热力学不稳定，在室温环境下便会迅速地分解或者卷曲，使其不能单独存在。随后，1996年，Mermin和Wagner提出的Mermin-Wagner理论，指出二维晶体表面的起伏会破坏它的长程有序，也认为准二维晶体不存在[3]。但是，由于碳家族中零维富勒烯和一维碳纳米管突出的力学性能和电学性能，理论上的预言并不能阻止科学家们对这种准二维晶体的向往，并且为此做出了很多尝试性的研究，试图寻找到一种方法制备出这种“理想”物质。其实，这种二维石墨烯材料早在1968年之前已经被“发现”多次了。例如，1962年，Boehm课题组制备出了少数层的氧化石墨烯（当时称为氧化石墨片），但是当时并没有引起人们的关注[4]。随后，Ruoff [5]和Kim [6]课题组都采用类似的机械剥离方法，通过原子力显微镜操控高定向裂解石墨（HOPG）的粒子制备出了少数层的石墨片，并且Kim课题组制备出了仅有10 nm厚的石墨片（相当于30层石墨烯的厚度）。尽管人们已经能够通过化学分子插层或者机械剥离等途径得到少数层的石墨片[5-8]，但是对于单原子层厚度的石墨片能否单独稳定存在还是未知的。直到2004年，Geim和Konstantin Novoselov采用一种简单的机械剥离方法[9]，通过用胶带反复粘贴剥离HOPG，首次制备出了空气中稳定的单层及少数几层二维石墨烯。由于他们对这种空间二维材料的开

创性实验，2010年诺贝尔物理学奖授予了这两位科学家。石墨烯的出现打破了之前的理论预言，同时，石墨烯填补了碳材料家族中二维结构的空缺，使得碳材料从零维、一维、二维到三维形成了一个完整的体系。值得注意的是，这一单原子层厚的二维晶体材料可以看作其他sp^2杂化碳材料的结构基元，能够卷曲成一维的碳纳米管结构、堆叠成三维的准石墨结构及包裹成零维的富勒烯结构（图1.1）。因此，石墨烯独特的电子性质及物理和化学性质引起了全球性的关注[10-12]。

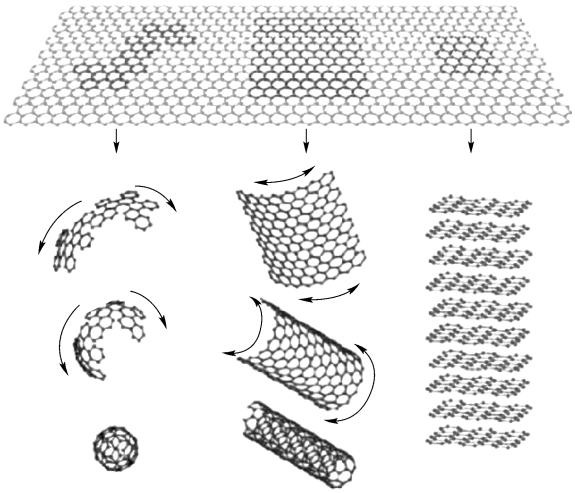


图1.1 石墨烯：构成所有石墨结构的基元[3]

1.1.2 石墨烯的结构与性质

石墨烯是一种由碳原子构成的二维蜂窝状的晶体结构，并且只有一个碳原子的厚度，其内部的每个碳原子以sp^2杂化轨道的方式与周围的碳原子构成稳定的六边形，在石墨烯的内部形成离域的大π键，并且电子可以在其内部自由移动，使石墨烯具有良好的导电性。2004年，Geim及其合作者通过光学显微镜观察到的石墨烯（图1.2）[9]。

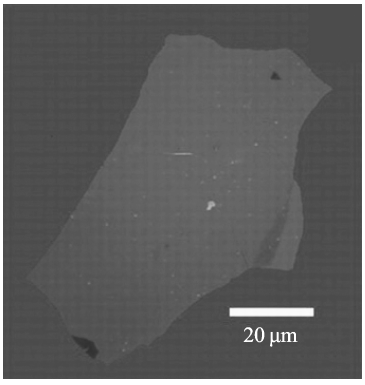


图1.2 Geim课题组在氧化硅片上观察到的多层石墨烯薄片[9]

正如之前所述，石墨烯的出现打破了二维晶体不能稳定存在的理论预言。但是石墨烯之所以能够稳定存在来源于其本身具有一

定起伏的非完美平面结构，这说明石墨烯这一单原子层厚度的二维晶体的存在与经典理论并不相悖。2007年，Meyer等利用电子衍射对石墨烯进行研究时[13]发现石墨烯并不是完美的平面结构，而是存在一定的起伏，以降低其表面能（图1.3）。同时，随后的理论计算也证实了石墨烯表面的褶皱能够使其稳定存在[14]。

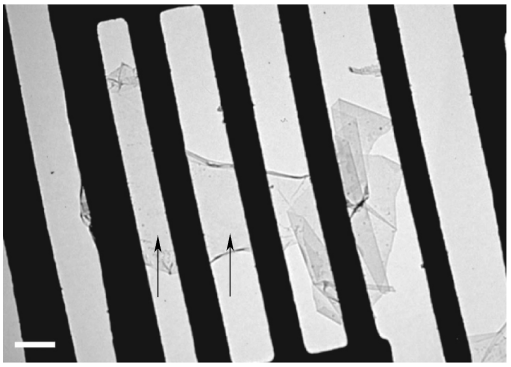


图1.3 石墨烯薄膜的透射电子显微镜[13]

这种特殊的结构使石墨烯具有很多优良的物理和化学性质。其具体如下：

首先，石墨烯具有良好的电学性质。sp^2杂化的碳原子在石墨烯内部形成离域的大π键，电子可以在其内部自由移动。最早分离出石墨烯的Geim课题组发现，在室温下其电子与空穴的浓度为10^{13} cm^{-2}，迁移率约可达10 000 $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$。随后2008年，其课题组刷新了这一数值，在室温下当电子的密度约为10^{11} cm^{-2}时，石墨烯的迁移率达到了200 000 $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$[15]，远远高于硅材料（1 400 $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$），这相对应于石墨烯的电导率为$10^6$ $S \cdot m^{-1}$。此外，石墨烯的电子迁移率几乎不受温度变化的影响，而且在室温下可以观察到石墨烯的量子霍尔效应[11, 16, 17]。

其次，石墨烯是目前所有材料中最坚固的材料，其断裂强度约为125 GPa，弹性模量约为1 100 TPa，同时，石墨烯薄膜的材料还展现出了高的柔韧性能，在受到外力作用时，具有很大的变形空间[18]。在室温下，石墨烯具有较高的热导率，达到了5 000 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$，超过了碳纳米管等的热导率[19]。

除了出色的电学、力学以及热学性质以外，单层石墨烯还表现出了优异的光学性质，透过率为97.70%[20]。同时，经理论计算，石墨烯具有比现有活性炭材料还高的比表面积，为2 630 $m^2 \cdot g^{-1}$[21]。

1.1.3 石墨烯的制备方法

一般来说，石墨烯的制备方法主要有物理剥离法（机械剥离法）和化学氧化还原法（主要为氧化石墨–还原法）。此外，还有外延生长法和化学气相沉积法等也可用于制备高质量和高纯度的石墨烯。

1. 机械剥离法

早期石墨烯就是采用机械剥离法进行制备的。2004年，Geim课题组就是利用这种简单的剥离方法制备出了单层及少数几层石墨烯（图1.2）[9]，他们采用透明胶带，在HOPG上反复粘撕，分离出石墨烯的产物。这种方法能够得到最高质量的石墨烯。但是机械剥离法存在很多的缺点。例如，产量低、耗时长、难以大规模生产和精确控制石墨烯的大小及尺寸。

2. 氧化石墨–还原法

氧化石墨–还原法首先利用强酸和强氧化剂对天然石墨进行氧化反应得到氧化石墨，得到的氧化石墨仍然为层状的三维结构，其片层上引入的含氧官能团增大了层间距，进而削弱了石墨层与层之间的相互作用。常见的氧化方法有Hummers法、Brodie法及Staudenmaier法[22–24]。其中，相比其他两种方法，由于Hummers法安全性较高并且快速而简便，通常人们多采用Hummers法进行氧化石墨的制备。将制备的氧化石墨进行超声分散便形成了氧化石墨烯（graphene oxide，图1.4）。

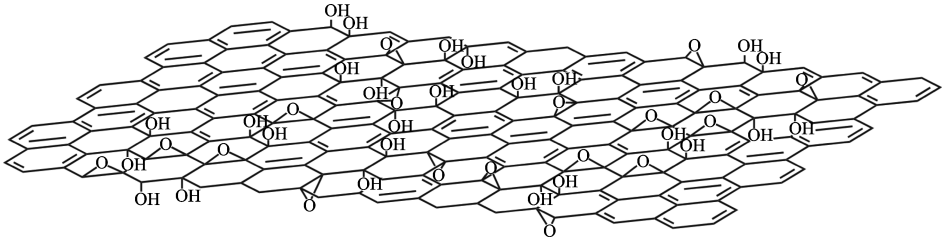


图1.4 氧化石墨烯的化学结构[25]

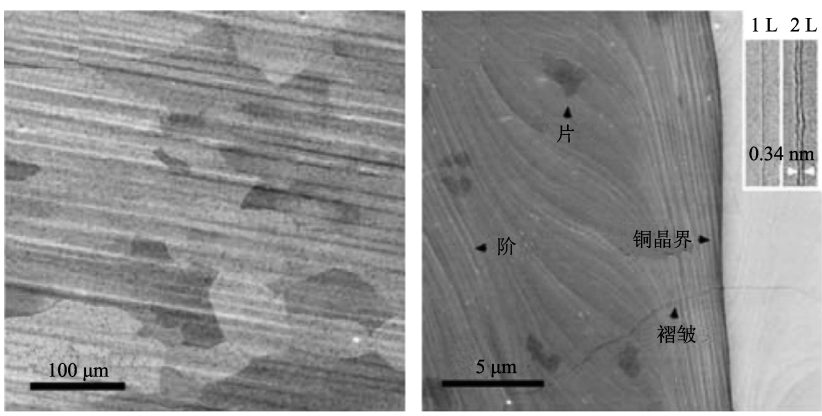
氧化石墨烯片子的表面引入了许多含氧官能团（如羟基、羧基和环氧基等），使得其本身导电性非常差，通常需要通过还原处理才能得到良好导电性能的石墨烯。因此，研究人员采用各种还原的方法来实现氧化石墨烯的还原，如化学还原法、（溶剂）热还原法以及电化学还原法等[26–33]，得到高导电性的石墨烯。另外，由于化学还原法一般采用硼氢化钠和水合肼等还原剂进行还原，这种方法可以得到单层或少数几层石墨烯的分散液，被研究人

员广泛地使用。例如，石高全课题组对Hummers法进行了改进，得到了温和氧化的石墨烯，再利用水合肼和氨水对其进行还原，制备出了导电率高达405 $S \cdot cm^{-1}$的高导电石墨烯材料[34]。此外，采用其他方法（溶剂热或者电化学方法）进行还原还可以得到特定结构的导电石墨烯材料[35, 36]。例如，Sheng等利用电化学将氧化石墨烯还原到金箔的表面，制备出了阵列式的石墨烯。

3. 外延生长法和化学气相沉积法

外延生长法要求所生长薄膜的某个结晶取向的晶格常数与单晶衬底的晶格常数相匹配，衬底才能诱导薄膜进行定向结晶。所以该方法需要用单晶材料作为衬底，如单晶碳化硅等。Berger课题组通过热解作用将单晶6H-SiC的（0001）面的硅原子脱除，制备出了少数几层石墨烯[37]。该方法能够生长出高质量的石墨烯，但是制备条件比较苛刻，另外，碳化硅的成本太高且制备出的石墨烯片层难以从生长基底分离出来。

化学气相沉积法是在反应物为气态条件下，在固态基底上发生化学反应，生成固态沉积物的过程。2009年，Kim和Reina研究小组通过这种方法采用甲烷等化合物作为碳源，在镍、铜等金属基底上制备出了石墨烯[38, 39]。同时，Li等在过渡金属铜的表面制备出了大面积单层石墨烯（图1.5）[40]。采用化学气相沉积法可以制备出大面积和高质量的石墨烯，主要用于满足透明导电薄膜和场效应晶体管等方面的需求。



（a） （b）

图1.5 利用化学气相沉积法在铜的基底上生长大面积的石墨烯[40]

1.2 石墨烯的结构调控

二维石墨烯是单原子层厚度的平面结构，其本身就是一个巨大的芳香共

轭分子，具有高的导电性，机械和光学吸收等性质。由于石墨烯是疏水结构且片层之间具有强烈的π-π相互作用，片与片之间很容易发生堆叠现象，在大多数溶剂中的溶解性不好[41]，这对石墨烯的深入研究造成了影响。对石墨烯进行结构调控，不仅能够实现高分散性的石墨烯，而且赋予了石墨烯材料独特的性质和功能。此外，石墨烯本身是没有带隙的，通过引入官能团等能够实现对石墨烯带隙的调控，对于将石墨烯应用到晶体管领域是至关重要的。目前，对于石墨烯的结构调控主要包括分子调控和尺寸调控两种方式。

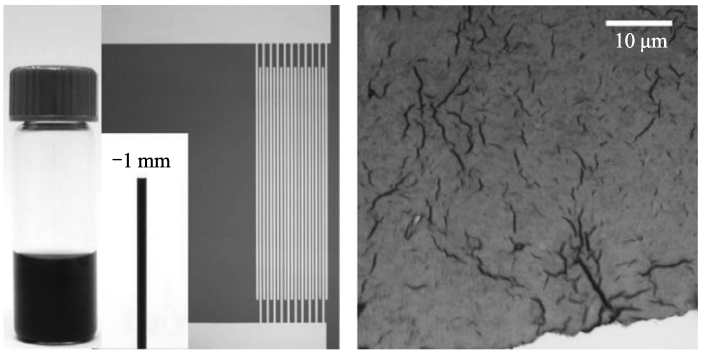
1.2.1 石墨烯的分子调控

具有共轭结构的石墨烯可以通过共价方式（C—C）、非共价方式（π-π）及杂原子掺杂方式进行分子调控。引入不同的有机官能团等基团，不仅能够改善石墨烯的溶解性，还能进一步调控石墨烯的电子、光学、光伏特性，甚至电催化活性等。

1. 共价分子调控

共价分子调控是指所引入的分子或者单体在石墨烯表面发生化学反应并通过共价键的形式与石墨烯连接。然而，要在石墨烯表面形成共价键，就必须破坏其sp^2杂化结构形成sp^3杂化结构。正如之前所述，氧化石墨-还原法过程中得到的氧化石墨烯，其实本身就是含氧官能团与石墨表面缺陷或边缘的碳原子形成共价键，使石墨层间范德华作用力减弱而形成的含氧官能团调控的石墨烯。该氧化石墨烯由于其表面富有羟基、羧基及环氧基团，容易与有机小分子进行酰化反应或者亲和开环反应，被研究人员广泛用于石墨烯的共价分子调控。2006年，Niyogi等利用酰化反应将十八烷基胺（ODA）键合到氧化石墨烯上，增强了氧化石墨烯在一些有机溶剂中的溶解度，如四氢呋喃、四氯化碳等溶剂[42]。Ho课题组采用一端为氨基的有机分子与氧化石墨烯表面的环氧基团发生亲和开环反应（图1.6），同样得到了ODA共价键修饰的氧化石墨烯材料并能很好地分散在有机溶剂中[43]。

除了有机小分子以外，一些具有氨基和羟基的聚合物分子也能够通过共价键的方式与石墨烯进行连接，如聚乙烯醇、聚赖氨酸、聚烯丙基胺、聚乙二醇等，进而实现石墨烯的表面改性[44-47]。聚乙二醇是一种具有生物兼容性的亲水物质，通常用于覆盖其他纳米材料以改善其基本性质。研究发现，一端具有氨基的聚乙二醇可以通过与氧化石墨烯表面的羧基形成酰胺键而结合起来，得到的这种复合材料不仅在水中具有良好的溶解性，在一些生



（a） （b）

图1.6 在四氢呋喃溶液中的十八烷基胺-氧化石墨烯纳米片（ODA-GO）分散液[43]

物相关的体系中（细胞培养基等）依然具有良好的溶解性[44]。Sun课题组利用碳纳米片子上的羰基与聚乙烯醇（PVA）上的羟基发生酯化反应制备出了PVA修饰的石墨烯纳米片子[47]。聚合物修饰的石墨烯除了直接将聚合物与石墨烯形成共价键以外，还可以先将聚合物单体连接到石墨烯的表面然后再进行聚合。Lu课题组报道了一种有效的方法来制备功能化的石墨烯（图1.7）。他们首先利用改进的Hummers和Offeman方法制备出了氧化石墨烯，然后将原子转移自由基聚合的引发剂连接到石墨烯的表面，最后原位聚合了苯乙烯，并且聚苯乙烯在石墨烯表面的接枝效率达到了82%[48]。

2. 非共价分子调控

与共价分子在石墨烯表面产生缺陷的过程不同，非共价分子调控在一定程度上保持了石墨烯的π共轭体系，主要通过范德华力或者π-π相互作用等方式对石墨烯进行修饰[49-51]。

Guo课题组利用血红素与石墨烯之间的π-π相互作用，采用湿化学方法制备了血红素/石墨烯复合材料，该材料具有很好的溶解性，在水中能够稳定存在[50]。2006年，Ruoff课题组利用亲水的聚苯乙烯磺酸钠通过分子间作用力附着在石墨烯片子的表面，使功能化的石墨烯片子具有很好的分散性[52]。随后，石高全课题组利用磺化的聚苯胺与石墨烯之间的π-π相互作用形成了磺化的聚苯胺修饰的石墨烯材料，不仅具有很好的分散性，而且显示出了较高的电化学稳定性和电催化活性[53]。同时，他们还发现芘丁衍生物（如芘丁酸，PB^-）与石墨烯之间具有较强的π-π相互作用（图1.8），制备出了稳定分散的石墨烯水溶液[54]。

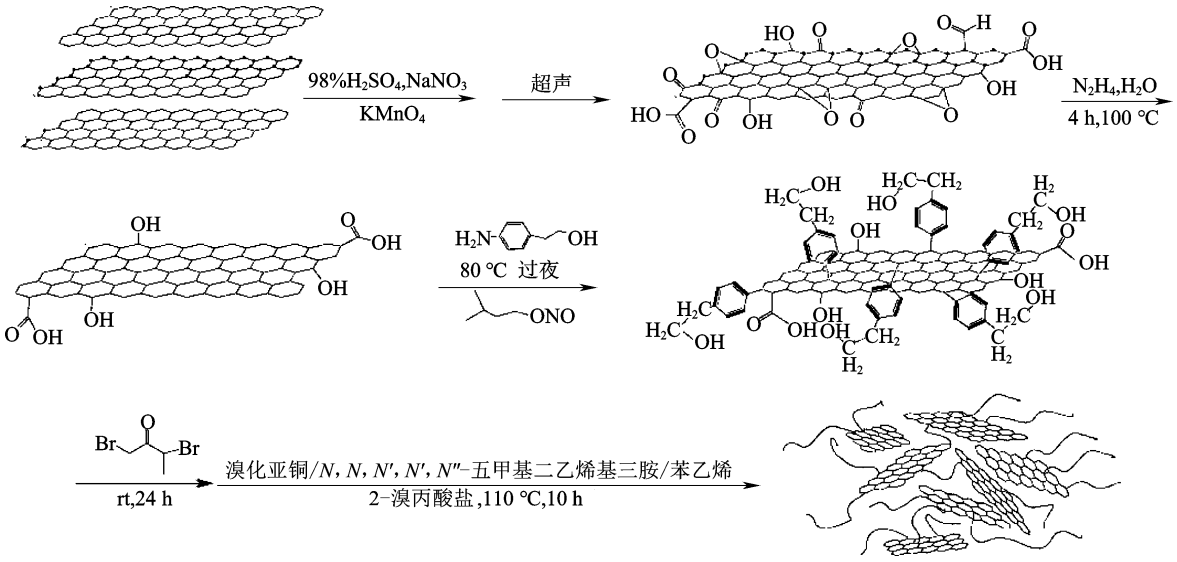


图 1.7　聚苯乙烯功能化的石墨烯纳米片的合成路线[48]