

石墨烯的功能化及其相关应用

黄毅, 陈永胜*

功能高分子材料教育部重点实验室; 纳米科学与技术中心; 南开大学化学学院, 高分子化学研究所, 天津 300071

* 通讯作者, E-mail: yschen99@nankai.edu.cn

收稿日期: 2009-05-29; 接受日期: 2009-06-16

摘要 石墨烯是 2004 年才发现的一种新型二维平面纳米材料, 其特殊的单原子层结构决定了它具有丰富而新奇的物理性质. 过去几年中, 石墨烯已经成为了备受瞩目的国际前沿和热点. 在石墨烯的研究和应用中, 为了充分发挥其优良性质, 并改善其成型加工性(如分散性和溶解性等), 必须对石墨烯进行功能化, 研究人员也在这方面开展了积极而有效的工作. 但是, 关于石墨烯的功能化方面的研究还处在探索阶段, 对各种功能化的方法和效果还缺乏系统的认识. 如何根据实际需求对石墨烯进行预期和可控的功能化是我们所面临的机遇和挑战. 本文重点阐述了石墨烯的共价键和非共价键功能化领域的最新进展, 并对功能化石墨烯的应用作了介绍, 最后对相关领域的发展趋势作了展望.

关键词

石墨烯
共价键
非共价键
功能化
应用

1 引言

碳材料是地球上最普遍也是最奇妙的一种材料, 它可以形成世界上最硬的金刚石, 也可以形成最软的石墨. 近 20 年来, 碳纳米材料一直是科技创新的前沿领域, 1985 年发现的富勒烯^[1]和 1991 年发现的碳纳米管^[2]均引起了巨大的研究热潮. 2004 年, 英国科学家发现了由碳原子以 sp^2 杂化连接的单原子层构成的新型二维原子晶体-石墨烯(Graphene)^[3], 其基本结构单元为有机材料中最稳定的苯六元环(图 1), 是目前最理想的二维纳米材料. 石墨烯的发现, 充实了碳材料家族, 形成了从零维的富勒烯、一维的碳纳米管、二维的石墨烯到三维的金刚石和石墨的完整体系, 为新材料和凝聚态物理等领域提供了新的增长点. 2004 年至今, 关于石墨烯的研究成果已在 SCI 检索期刊上发表了超过 2000 篇论文, 石墨烯开始超越碳纳米管成为了备受瞩目的国际前沿和热点^[4-8].

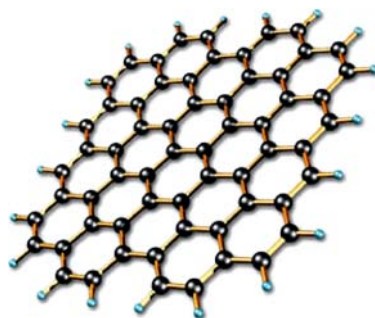


图 1 石墨烯的基本结构示意图^[4]

石墨烯是由一层密集的、包裹在蜂巢晶体点阵上的碳原子组成, 是世界上最薄的二维材料, 其厚度仅为 0.35 nm. 这种特殊结构蕴含了丰富而新奇的物理现象, 使石墨烯表现出许多优异性质. 例如, 石墨烯的强度是已测试材料中最高的^[9], 达 130 GPa, 是钢的 100 多倍; 其载流子迁移率达 $15000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[10], 是目前已知的具有最高迁移率的铋化铟材料的两倍,

超过商用硅片迁移率的 10 倍以上, 在特定条件下(如低温骤冷等), 其迁移率甚至可达 $250000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[17]; 其热导率可达 $5000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 是金刚石的 3 倍^[11]; 还具有室温量子霍尔效应^[12]及室温铁磁性^[13]等特殊性质. 与碳纳米管相比, 石墨烯的主要性能指标均与之相当甚至更好, 并且避免了碳纳米管研究和应用中难以逾越的手性控制、金属型和半导体型分离以及催化剂杂质等难题. 平面的石墨烯晶片更容易使用常规加工技术, 为制作各种纳米器件带来了极大的灵活性; 甚至可能在一片石墨烯上直接加工出各种半导体器件和互连线, 从而获得具有重大应用价值的全碳集成电路. 由于其优良的机械和光电性质, 结合其特殊的单原子层平面二维结构及其高比表面积, 可以制备基于石墨烯的各种柔性电子器件和功能复合材料. 由于石墨烯具有性能优异、成本低廉、可加工性好等众多优点, 人们普遍预测石墨烯在电子、信息、能源、材料和生物医药等领域具有重大的应用前景, 可望在 21 世纪掀起一场新的技术革命.

近几年来, 人们已经在石墨烯的制备方面取得了积极的进展, 发展了机械剥离^[3]、晶体外延生长^[14]、化学氧化^[15]、化学气相沉积^[16]和有机合成^[17]等多种制备方法. 石墨烯制备技术的不断完善, 为基于石墨烯的基础研究和应用开发提供了原料保障. 但是, 在石墨烯通往应用的道路上, 还面临着另一个重要的问题, 就是如何实现其可控功能化. 结构完整的石墨烯是由不含任何不稳定键的苯六元环组合而成的二维晶体, 化学稳定性高, 其表面呈惰性状态, 与其他介质(如溶剂等)的相互作用较弱, 并且石墨烯片与片之间有较强的范德华力, 容易产生聚集, 使其难溶于水及常用的有机溶剂, 这给石墨烯的进一步研究和应用造成了极大的困难. 为了充分发挥其优良性质, 并改善其成型加工性(如提高溶解性、在基体中的分散性等), 必须对石墨烯进行有效的功能化. 通过引入特定的官能团, 还可以赋予石墨烯新的性质, 进一步拓展其应用领域. 功能化是实现石墨烯分散、溶解和成型加工的最重要手段. 石墨烯二维晶体的发现为凝聚态物理研究开启了激动人心的一页, 而石墨烯的功能化及其应用将为化学和材料领域提供新的机遇.

目前, 石墨烯的功能化研究才刚刚开始, 从功能化的方法来看, 主要分为共价键功能化和非共价键功能化两种. 本文将重点介绍石墨烯功能化的主要进展及其相关应用, 并对今后的研究方向进行了展望.

2 石墨烯的共价键功能化

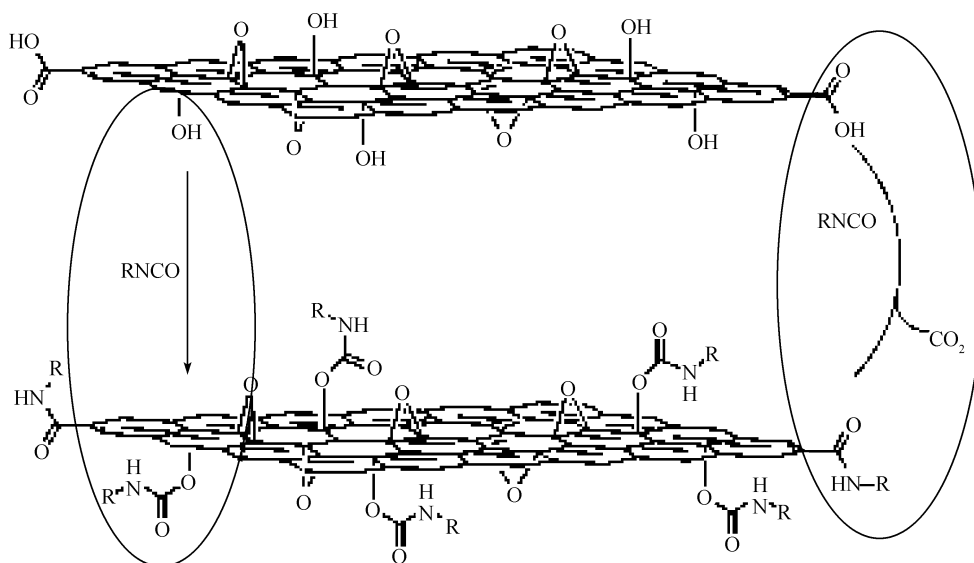
石墨烯的共价键功能化是目前研究最为广泛的功能化方法. 尽管石墨烯的主体部分由稳定的六元环构成, 但其边沿及缺陷部位具有较高的反应活性, 可以通过化学氧化的方法制备石墨烯氧化物(Graphene oxide). 由于石墨烯氧化物中含有大量的羧基、羟基和环氧键等活性基团, 可以利用多种化学反应对石墨烯进行共价键功能化.

2.1 石墨烯的有机小分子功能化

2006 年, Stankovich 等利用有机小分子实现了石墨烯的共价键功能化^[18], 他们首先制备了氧化石墨, 然后利用异氰酸酯与氧化石墨上的羧基和羟基反应, 制备了一系列异氰酸酯功能化的石墨烯(图 2). 该功能化石墨烯可以在 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)等多种极性非质子溶剂中实现均匀分散, 并能够长时间保持稳定. 该方法过程简单, 条件温和(室温), 功能化程度高, 为石墨烯的进一步加工和应用提供了新的思路.

与此同时, Haddon 等采用与碳纳米管功能化相类似的方法, 利用十八胺(ODA)上的氨基与石墨烯氧化物中的羧基反应, 制得长链烷基化学改性的石墨烯. 该功能化石墨烯的厚度仅为 0.3~0.5 nm, 可以溶解于四氢呋喃(THF)和四氯化碳等常用有机溶剂中^[19].

石墨烯氧化物及其功能化衍生物具有较好的溶解性, 但由于含氧官能团的引入, 破坏了石墨烯的大 π 共轭结构, 使其导电性及其他性能显著降低. 为了在功能化的同时尽量保持石墨烯的本征性质, Samulski 等发展了一种新的功能化方法. 他们以石墨烯氧化物为原料, 首先采用硼氢化钠还原, 然后磺化, 最后再用肼还原的方法, 得到了磺酸基功能化的石墨烯^[20]. 该方法通过还原去除了石墨烯氧化物中的多数含氧官能团, 很大程度上恢复了石墨烯的共轭结构, 其导电性显著提高(1250 S/m), 并且, 由于在石墨烯表面引入磺酸基, 使其可溶于水, 便于进一步的研究及应用.


 图 2 异氰酸酯功能化石墨烯的结构示意图^[18]

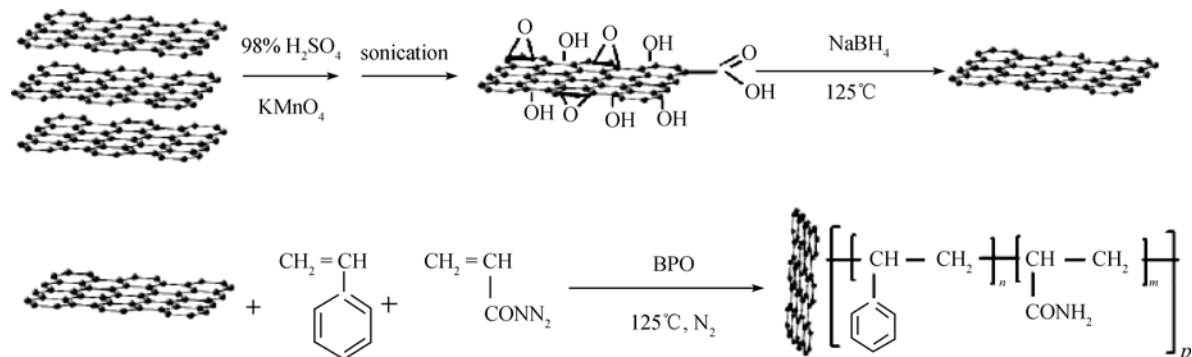
2.2 石墨烯的聚合物功能化

采用不同的有机小分子对石墨烯进行功能化, 可以获得具有水溶性或有机可溶的石墨烯. 在此基础上, Ye 等采用共聚的方法制备了两亲性聚合物功能化的石墨烯^[21]. 如图 3 所示, 他们首先采用化学氧化和超声剥离的手段, 制备了石墨烯氧化物, 然后用硼氢化钠还原, 获得了结构相对完整的石墨烯, 接下来, 在自由基引发剂过氧化二苯甲酰(BPO)作用下, 采用苯乙烯和丙烯酰胺与石墨烯进行化学共聚, 获得了聚苯乙烯-聚丙烯酰胺(PS-PAM)嵌段共聚物改性的石墨烯. 由于聚苯乙烯和聚丙烯酰胺分别在非极性溶剂和极性溶剂中具有较好的溶解性, 使得该石墨烯

既能溶解于水, 也能溶解于二甲苯. 该方法进一步改善了石墨烯的溶解性, 并且, PS-PAM 功能化的石墨烯作为添加物, 可以在多种聚合物中均匀分散, 使其在聚合物复合材料等领域有很好的应用前景.

2.3 基于共价键功能化的石墨烯杂化材料

石墨烯的共价键功能化不仅能够提高石墨烯的溶解性, 还可以通过化学交联引入新的官能团, 获得具有特殊功能的新型杂化材料. Chen 等研究了强吸光基团卟啉对石墨烯的共价键功能化^[22]. 卟啉是广泛应用的电子给体材料, 而石墨烯是优良的电子受体, 通过带氨基的四苯基卟啉(TPP)与石墨烯氧化物缩合, 首次获得了具有分子内给体-受体(Donor-


 图 3 苯乙烯-丙烯酰胺共聚物功能化石墨烯的制备^[21]

Acceptor)结构的卟啉-石墨烯杂化材料(图 4). 检测结果表明, 石墨烯与卟啉之间发生了明显的电子及能量转移, 该杂化材料具有优秀的非线性光学性质. 他们还研究了C60 共价键功能化的石墨烯杂化材料, 同样使其非线性光学性质大幅度提高^[23,24].

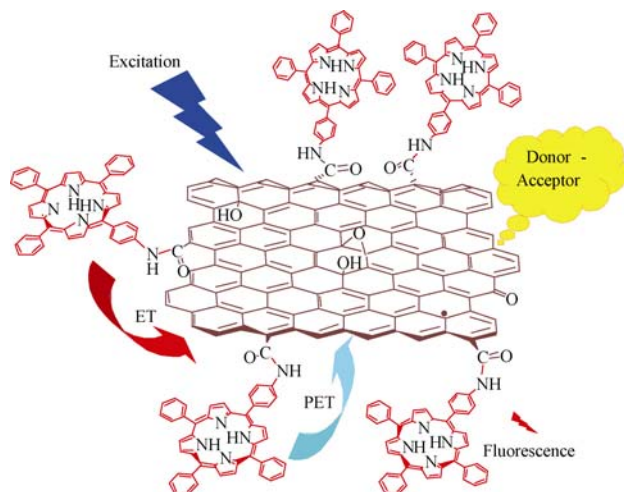


图 4 卟啉-石墨烯(给体-受体)杂化材料示意图^[22]

Chen等制备了四氧化三铁(Fe_3O_4)共价键功能化的石墨烯杂化材料^[25]. 首先用石墨烯氧化物与稀的氢氧化钠溶液反应, 将石墨烯上的羧基变成羧酸钠; 然后与六水合氯化铁和四水合氯化亚铁进行离子交换反应, 获得石墨烯羧酸铁盐; 最后在碱性条件下水解, 制备了四氧化三铁-石墨烯的杂化材料. 通过深入分析, 证明了四氧化三铁颗粒通过与羧基的共价作用连接到了石墨烯表面, 由于羧基的定位作用, 削弱了四氧化三铁颗粒的团聚, 其尺寸主要分布在 2~4 nm之间. 该杂化材料具有较好的溶解性, 为其进一步的研究和应用提供了有利条件.

3 石墨烯的非共价键功能化

除了共价键功能化外, 还可以用 π - π 相互作用、离子键以及氢键等非共价键作用, 使修饰分子对石墨烯进行表面功能化, 形成稳定的分散体系.

3.1 石墨烯的 π 键功能化

在采用化学氧化方法制备石墨烯的过程中, 通常是先制备石墨烯氧化物, 然后通过化学还原或高

温焙烧来获得石墨烯材料. 石墨烯氧化物在水中具有较好的溶解性, 但其还原产物容易发生聚集, 并且很难再次分散. 例如, 用肼或水合肼作为还原剂, 可以在很大程度上除去石墨烯氧化物中的含氧官能团, 恢复其石墨结构和导电性. 但是, 用肼还原以后的石墨烯不溶于水, 即使是在十二烷基磺酸钠 (SDS)和 TRITON(X-100)等小分子表面活性剂存在下, 还原产物仍然会发生聚集. Ruoff等利用高分子聚苯乙烯磺酸钠(PSS)修饰石墨烯氧化物, 然后对其进行化学还原, 由于PSS与石墨烯之间有较强的非共价键作用, 阻止了石墨烯片的聚集, 使该复合物在水中具有较好的溶解性(1 mg/mL)^[26].

聚苯乙炔类高分子PmPV 具有大 π 共轭结构, Dai等利用PmPV与石墨烯之间的 π - π 相互作用, 制备了PmPV非共价键功能化的石墨烯带^[27]. 他们将膨胀石墨分散到PmPV的二氯乙烷溶液中, 然后在超声波作用下获得了PmPV修饰的石墨烯纳米带, 在有机溶剂中具有良好的分散性(图 5).

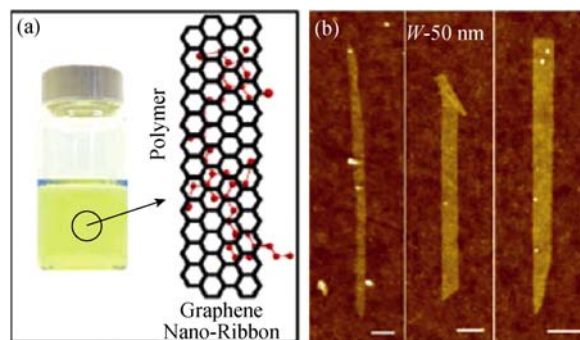


图 5 PmPV非共价键功能化的石墨烯带^[27]

芘及其衍生物是一类常用的含有共轭结构的有机分子, Shi等研究了芘丁酸对石墨烯的非共价键功能化, 利用石墨烯与芘之间的 π - π 相互作用, 使其在水中形成稳定的分散, 并通过抽滤得到柔性石墨烯膜^[28]. 他们还利用聚(3,4-二乙氧基噻吩)(PEDOT)非共价修饰石墨烯, 通过溶液旋涂制备了具有电催化性能的电极, 并研究了其在染料敏化的太阳能电池中的应用^[29].

3.2 石墨烯的离子键功能化

离子相互作用是另一类常用的非共价键功能化

方法. Penicaud等通过离子键功能化制备了可溶于有机溶剂的石墨烯^[30]. 他们采用成熟的方法制备了碱金属(钾盐)石墨烯层间化合物, 然后在溶剂中剥离获得了可溶于*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)的功能化石墨烯. 该方法不需要添加表面活性剂及其它分散剂, 利用了钾离子与石墨烯上羧基负离子之间的相互作用, 使石墨烯能够稳定地分散到极性溶剂中(图 6).

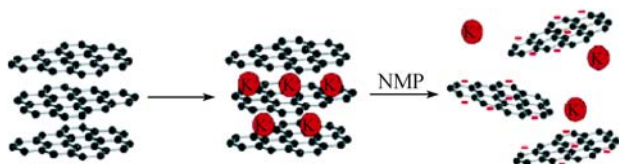


图 6 石墨烯的离子键功能化^[30]

Li等研究了离子键功能化石墨烯的分散状态及其电荷排斥作用^[31]. 作者指出, 石墨烯氧化物之所以能够溶解于水, 是由于其表面负电荷相互排斥, 形成了稳定的胶体溶液, 而不仅仅是因为其含氧官能团的亲水性. 他们利用这一发现, 通过控制还原, 在除去石墨烯氧化物的羟基、环氧键等官能团的同时, 保留了其中的羧基负离子, 利用电荷排斥作用获得了可以很好地分散于水中的还原石墨烯.

在利用静电作用使石墨烯到达稳定分散的基础上, Mullen等利用正负离子间的电荷作用, 首次实现了石墨烯在不同溶剂之间的有效转移^[32]. 他们在利用负电荷分散的石墨烯水溶液中加入带正电荷的两亲性表面活性剂(季铵盐), 然后加入有机溶剂(氯仿), 只需简单振荡, 就可以使石墨烯转移到有机相中. 该方法简单易行, 不仅适用于石墨烯氧化物, 还原后的产物也可以用同样的方法实现转移, 为石墨烯的离子键功能化及其应用拓宽了思路.

3.3 石墨烯的氢键功能化

氢键是一种较强的非共价键, 由于石墨烯氧化物的表面具有大量的羧基和羟基等极性基团, 容易与其它物质产生氢键相互作用, 因此, 可以利用氢键对石墨烯氧化物进行功能化.

石墨烯的氢键功能化不仅可以用于提高石墨烯的溶解性, 还能利用氢键实现有机分子在石墨烯上的负载. Chen等利用氢键作用将抗肿瘤药物盐酸阿霉

素负载到石墨烯上^[33]. 他们系统研究了该体系的氢键种类及形成方式, 由于盐酸阿霉素中含有氨基和羟基等基团, 与石墨烯氧化物的羧基和羟基之间会形成多种氢键, 如表 1 所示, 随着PH值的改变, 氢键的种类也会发生变化.

表 1 不同PH值下石墨烯氧化物与盐酸阿霉素中可形成氢键的基团^[33]

pH	GO	DXR
2	-OH, -COOH	-OH
7	-OH, -COOH	-OH, -NH ₂
10	-OH	-OH, -NH ₂

Mann等利用DNA与石墨烯之间的氢键及静电等作用, 制备了非共价键功能化的石墨烯^[34]. 他们采用化学氧化方法合成了石墨烯氧化物, 加入新解螺旋的单链DNA, 然后用胍还原, 得到了DNA修饰的石墨烯. 该复合物水溶液的浓度可达 0.5~2.5 mg/mL, 放置数月仍能稳定存在; 当没有DNA存在时, 还原产物会很快聚集, 并且不能重新分散. 他们还进一步研究了DNA修饰的石墨烯的层层组装行为.

4 功能化石墨烯的相关应用

通过对石墨烯进行功能化, 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.

4.1 聚合物复合材料

基于石墨烯的聚合物复合材料是石墨烯迈向实际应用的一个重要方向. 由于石墨烯具有优异的性能和低廉的成本, 并且, 功能化以后的石墨烯可以采用溶液加工等常规方法进行处理, 非常适用于开发高性能聚合物复合材料. Ruoff等首先制备了石墨烯-聚苯乙烯导电复合材料, 引起了极大的关注^[15]. 他们先将苯基异氰酸酯功能化的石墨烯均匀地分散到聚苯乙烯基体中, 然后用二甲胍进行还原, 成功地恢复了石墨烯的本征导电性, 其导电临界含量仅为 0.1%.

Brinson等系统研究了功能化石墨烯-聚合物复合材料的性能, 发现石墨烯的加入可以使聚甲基丙烯酸

酸甲酯的模量、强度、玻璃化转变温度和热分解温度大幅度提高, 并且石墨烯的作用效果远远好于单壁碳纳米管和膨胀石墨; 加入 1% 的功能化石墨烯, 可以使聚丙烯稀脲的玻璃化转变温度提高 40℃, 大大提高了聚合物的热稳定性^[35]。

Chen等制备了磺酸基以及异氰酸酯功能化的石墨烯与热塑性聚氨酯(TPU)的复合材料, 并研究了该材料在红外光触发驱动器件(Infrared-Triggered Actuators)中应用^[36]。他们发现, 只需加入 1 wt% 的石墨烯, 就可以使TPU复合材料的强度提高 75%, 模量提高 120%。进一步的研究表明, 磺酸基功能化的石墨烯复合材料具有很好的红外光响应性。如图 7 所示, 该复合薄膜经红外光照射后可以迅速收缩, 将 21.6 g 的物品提升 3.1 cm。并且, 经反复拉伸—收缩 10 次, 该薄膜始终保持较高的回复率和能量密度, 表明基于该石墨烯复合材料的光驱动器件表现出良好的驱动性能及循环稳定性, 具有很好的应用前景。

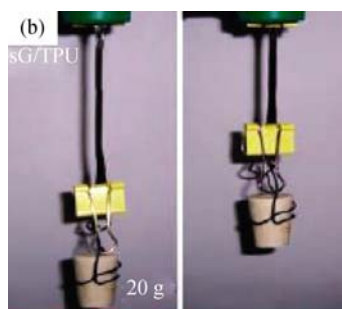


图 7 石墨烯聚合物复合材料的光驱动性质^[36]

4.2 光电功能材料与器件

新型光电功能材料与器件的开发对电子、信息及通讯等领域的发展有极大的促进作用。其中, 非线性光学材料在图像处理、光开关、光学存储及人员和器件保护等诸多领域有重要的应用前景。好的非线性光学材料通常具有大的偶极矩和 π 体系等特点, 而石墨烯的结构特征正好符合这些要求。Chen等设计并合成了一类由强吸光基团(如卟啉)修饰的石墨烯材料^[22]。通过系统的结构和非线性光学性质研究, 获得了性能比C60(现有公认的最好的有机非线性光学材料之一)更加优秀的非线性光学纳米杂化材料, 并且这

类材料具有优良的稳定性和溶液可处理性, 可望在特种光学器件领域获得应用。

场效应晶体管(FET)是另一类具有重大应用前景的电子器件, 石墨烯是被认为是拥有巨大潜力的新型FET材料。Dai等首先制备了PmPV功能化的石墨烯带^[27], 该纳米带的宽度可以在 50~10 nm 以下, 具有多种形态和结构。他们发现, 当石墨烯纳米带的宽度在 10 nm 以下时, 呈现出明显的半导体性质, 利用该纳米带制备了基于石墨烯的FET, 其室温下的开关比可达 10^7 。

Chen等研究了具有溶液可处理性的功能化石墨烯(SPFGraphene)在透明电极和有机光伏等器件中的应用^[37-39]。基于石墨烯的柔性透明导电薄膜在 80% 的透光率下, 其方块电阻为 $\sim 10^2 \Omega/\text{square}$, 可望在透明电极及光电器件等方面获得广泛的应用; 他们还设计并制备了以SPFGraphene作为电子受体, 具有体相异质结结构的有机光伏器件, 其在空气条件下的光电转化效率可达 1.4%(图 8)。

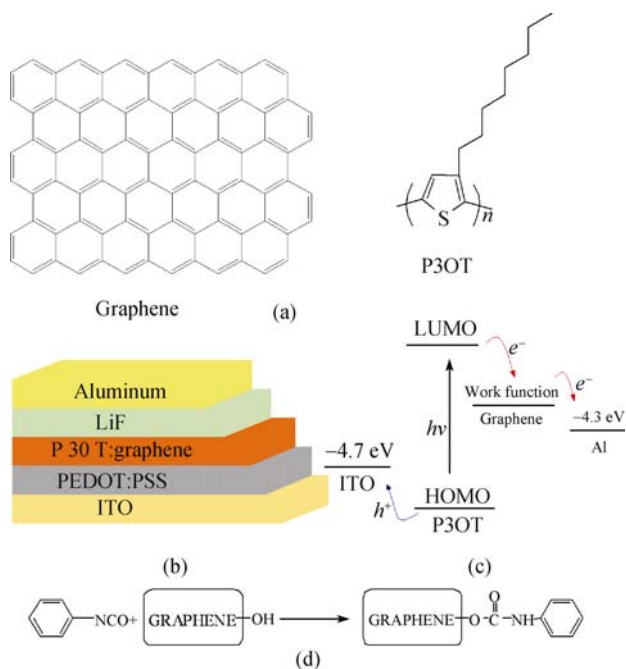


图 8 基于功能化石墨烯的有机光伏器件^[38]

4.3 生物医药应用

由于石墨烯具有单原子层结构, 其比表面积很

大, 非常适合用作药物载体. Dai 等首先制备了具有生物相容性的聚乙二醇功能化的石墨烯, 使石墨烯具有很好的水溶性, 并且能够在血浆等生理环境下保持稳定分散; 然后利用 π - π 相互作用首次成功地将抗肿瘤药物喜树碱衍生物(SN38)负载到石墨烯上^[40], 开启了石墨烯在生物医药方面的应用研究.

Chen 等利用氢键作用, 以可溶性石墨烯作为药物载体, 实现了抗肿瘤药物阿霉素(DXR)在石墨烯上的高效负载^[34]. 由于石墨烯具有很高的比表面积, DXR 的负载量可达 2.35 mg/mg, 远远高于其它传统的药物载体(如高分子胶束^[41], 水凝胶微颗粒^[42]以及脂质体^[43]等的负载量一般不超过 1 mg/mg). 另外, 还通过调节 pH 值改变石墨烯与负载物的氢键作用, 实现了可控负载和释放. 研究发现, DXR 在中性条件下负载量最高, 碱性条件下次之, 酸性条件下最低, 其释放过程也可以通过 pH 值来控制. 他们还利用四氧化三铁功能化的石墨烯作为药物载体, 研究了其靶向行为^[25]. DXR 在四氧化三铁功能化的石墨烯上的负载量可达 1.08 mg/mg, 高于传统药物载体. 该负载物在酸性条件下可以发生聚沉, 并且可以在磁场作用下发生定向移动, 在碱性条件下又可以重新溶解. 以上研究表明, 功能化的石墨烯材料可望用于可控释放及靶向控制的药物载体, 在生物医药和生物诊断等领域有很好的应用前景.

4 结语及展望

如上所述, 在短短的几年内, 关于石墨烯功能化及其相关应用研究已经取得了很大的进展. 但要真正实现石墨烯的可控功能化及产业化应用, 还面临大量的问题和挑战. 共价键修饰的优点是在增加石墨烯的可加工性的同时, 为石墨烯带来新的功能, 其缺点是会部分破坏石墨烯的本征结构, 并会改变其物理化学性质; 非共价键功能化的优点是工艺简单,

条件温和, 同时能保持石墨烯本身的结构与性质, 其缺点是在石墨烯中引入了其他组分(如表面活性剂等).

为了充分发挥石墨烯的优异性能, 进一步拓展其应用领域, 还需要开发并完善新的功能化方法. 例如, 需要控制功能化的基团、位点及官能团数量; 在功能化的同时尽量保持其良好的本征性质; 在器件应用时除去不必要的官能团并恢复石墨烯的结构与性质; 充分利用不同官能化基团对石墨烯进行可控组装, 以及在复合材料中与基质材料实现有效的相互作用等. 在共价键功能化方面, 可以利用石墨烯分子边界上不同基团(羧基、羟基、环氧基等)和缺陷(卡宾碳原子等)的不同反应性, 与多种具有特定功能的小分子和高分子(如长链烷烃、金属卟啉、二元胺、乙二醇齐聚物和两亲性共聚物等)进行选择性的共价键功能化, 在改善石墨烯加工性(如分散性和溶解性)的同时, 获得具有光、电、磁及生物医药等特殊功能的改性石墨烯. 在非共价键功能化方面, 可以利用多种具有大 π 共轭结构的芳香性有机小分子(如: 苯、萘、蒽、芘、并五苯等化合物及其衍生物)以及共轭聚合物(如: 聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯、聚苯撑乙烯、聚苯撑乙炔等聚合物及其衍生物)对石墨烯进行非共价键修饰, 利用它们之间的 π - π 相互作用, 形成稳定的分散体系, 并最大程度发挥石墨烯本身的优异性能.

总体来看, 从 2004 年被发现至今, 无论在理论还是实验研究方面, 石墨烯都展示出重大的科学意义和应用价值. 通过在石墨烯功能化领域开展更加广泛深入的研究, 除了使人们对这一新型二维纳米材料的本征结构和性质获得更加全面深刻的理解外, 必将产生一系基于石墨烯的性能更加优越的新型材料, 从而为实现石墨烯的实际应用奠定科学和技术基础.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(批准号: 20774047)、国家自然科学基金重大科学研究计划(编号: 2006CB932702)和天津市自然科学基金(批准号: 08JCZDJC 25300, 07JCYBJC03000)资助, 特此一并致谢.

参考文献

- 1 Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F, Smalley R E. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, 1985, 318: 162—163 [\[DOI\]](#)
- 2 Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354: 56—58 [\[DOI\]](#)
- 3 Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666—669 [\[DOI\]](#)
- 4 Yarris L. Falling into the gap. Berkeley Lab researches take a critical first, step toward grapheme transistors. *Science@Berkeley Lab*, 2007, November 30. <http://www.lbl.gov/Science-Articles/Archive/sabl/2007/Nov/gap.html>
- 5 Geim A K, Novoselov K S. The rise of grapheme. *Nat Mater*, 2007, 6: 183—191 [\[DOI\]](#)
- 6 Williams J R, DiCarlo L, Marcus C M. Quantum hall effect in a gate-controlled p-n junction of graphene. *Science*, 2007, 317: 638—641 [\[DOI\]](#)
- 7 Service R F. Carbon sheets an atom thick give rise to graphene dreams. *Science*, 2009, 324: 875—877 [\[DOI\]](#)
- 8 Kim K S, Zhao Y, Jang H, Lee S Y, Kim J M, Kim K S, Ahn J H, Kim P, Choi J Y, Hong B H. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, 2009, 457: 706—710 [\[DOI\]](#)
- 9 Lee C G, Wei X D, Kysar J W, Hone J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 2008, 321: 385—388 [\[DOI\]](#)
- 10 Chen J H, Jang C, Xiao S D, Ishigami M, Fuhrer M S. Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3: 206—209 [\[DOI\]](#)
- 11 Balandin A A, Ghosh S, Bao W Z, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, Lau C N. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Lett*, 2008, 8: 902—907 [\[DOI\]](#)
- 12 Novoselov K S, Jiang Z, Zhang Y, Morozov S V, Stormer H L, Zeitler U, Maan J C, Boebinger G S, Kim P, Geim A K. Room-temperature quantum hall effect in graphene. *Science*, 2007, 315: 1379 [\[DOI\]](#)
- 13 Wang Y, Huang Y, Song Y, Zhang X Y, Ma Y F, Liang J J, Chen Y S. Room temperature ferromagnetism of grapheme. *Nano Lett*, 2009, 9: 220—224 [\[DOI\]](#)
- 14 Berger C, Song Z M, Li T B, Li X B, Ogbazghi A Y, Feng R, Dai Z T, Marchenkov A N, Conrad E H, First P N, de Heer W A. Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 19912—19916 [\[DOI\]](#)
- 15 Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, Kohlhaas K M, Zimney E J, Stach E A, Piner R D, Nguyen S T, Ruoff R S. Graphene-based composite materials. *Nature*, 2006, 442: 282—286 [\[DOI\]](#)
- 16 Di C A, Wei D C, Yu G, Liu Y Q, Guo Y L, Zhu D B. Patterned graphene as source/drain electrodes for bottom-contact organic field-effect transistors. *Adv Mater*, 2008, 20: 3289—3293 [\[DOI\]](#)
- 17 Wu J S, Pisula W, Mullen K. Graphenes as potential material for electronics. *Chem Rev*, 2007, 107: 718—747 [\[DOI\]](#)
- 18 Stankovich S, Piner R D, Nguyen S T, Ruoff R S. Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets. *Carbon*, 2006, 44: 3342—3347 [\[DOI\]](#)
- 19 Niyogi S, Bekyarova E, Itkis M E, McWilliams J L, Hamon M A, Haddon R C. Solution properties of graphite and graphene. *J AM CHEM SOC*, 2006, 128: 7720—7721 [\[DOI\]](#)
- 20 Si Y C, Samulski E T. Synthesis of water soluble graphene. *Nano Lett*, 2008, 8: 1679—1682 [\[DOI\]](#)
- 21 Shen J F, Hu Y Z, Li C, Qin C, Ye M X. Synthesis of amphiphilic graphene nanoplatelets. *Small*, 2009, 5: 82—85 [\[DOI\]](#)
- 22 Xu Y F, Liu Z B, Zhang X L, Wang Y, Tian J G, Huang Y, Ma Y F, Zhang X Y, Chen Y S. A graphene hybrid material covalently functionalized with porphyrin: Synthesis and optical limiting property. *Adv Mater*, 2009, 21: 1275—1279 [\[DOI\]](#)
- 23 Zhang X Y, Huang Y, Wang Y, Ma Y F, Liu Z F, Chen Y S. Synthesis and characterization of a graphene-C₆₀ hybrid material. *Carbon*, 2008, 47: 334—337 [\[DOI\]](#)
- 24 Zhang X Y, Liu Z B, Huang Y, Wan X J, Tian J G, Ma Y F, Chen Y S. Synthesis, characterization and nonlinear optical property of graphene-C₆₀ hybrid. *J Nanosci Nanotech*, 2009, 9: 5752—5756 [\[DOI\]](#)
- 25 Yang X Y, Zhang X Y, Ma Y F, Huang Y, Chen Y S. Superparamagnetic graphene oxide-Fe₃O₄ nanoparticles hybrid for controlled

- targeted biological applications. *J Mater Chem*, 2009, 19: 2710—2714[DOI]
- 26 Stankovich S, Piner R D, Chen X Q, Wu N Q, Nguyen S T, Ruoff R S. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate). *J Mater Chem*, 2006, 16: 155—158[DOI]
- 27 Li X L, Wang X R, Zhang L, Lee S W, Dai H J. Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors. *Science*, 2008, 319, 1229—1232[DOI]
- 28 Xu Y X, Bai H, Lu G W, Li C, Shi G Q. Flexible graphene films via the filtration of water-soluble noncovalent functionalized graphene sheets. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 5856—5857[DOI]
- 29 Hong W J, Xu Y X, Lu G W, Li C, Shi G Q. Transparent graphene/PEDOT-PSS composite films as counter electrodes of dye-sensitized solar cells. *Electrochem Commun*, 2008, 10: 1555—1558[DOI]
- 30 Valles C, Drummond C, Saadaoui H, Furtado C A, He M S, Roubeau O, Ortolani L, Monthieux M, Penicaud A. Solutions of negatively charged graphene sheets and ribbons. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 15802—15804[DOI]
- 31 Li D, Muller M B, Gilje S, Kaner R B, Wallace G G. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3: 101—105[DOI]
- 32 Liang Y Y, Wu D Q, Feng X L, Mullen K. Dispersion of graphene sheets in organic solvent supported by ionic interactions. *Adv Mater*, 2009, 21: 1679—1683[DOI]
- 33 Yang X Y, Zhang Z Y, Liu Z F, Ma Y F, Huang Y, Chen Y S. High efficiency loading and controlled release of doxorubicin hydrochloride on graphene oxide. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 17554—17558[DOI]
- 34 Patil A J, Vickery J L, Scott T B, Mann S. Aqueous stabilization and self-assembly of graphene sheets into layered bio-nanocomposites using DNA. *Adv Mater ASAP*, 2009, doi: 10.1002/adma.200803633
- 35 Ramanathan T, Abdala A A, Stankovich S, Dikin D A, Herrera-Alonso M, Piner R D, Adamson D H, Schniepp H C, Chen X, Ruoff R S, Nguyen S T, Aksay I A, Prud'Homme R K, Brinson L C. Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3: 327—331[DOI]
- 36 Liang J J, Xu Y F, Huang Y, Zhang L, Wang Y, Ma Y F, Li F F, Guo T Y, Chen Y S. Infrared-triggered actuators from graphene-based nanocomposites. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 9921—9927[DOI]
- 37 Becerril H A, Mao J, Liu Z F, Stoltenberg R M, Bao Z N, Chen Y S. Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors. *ACS Nano*, 2008, 2: 463—479[DOI]
- 38 Liu Z F, Liu Q, Huang Y, Ma Y F, Yin S G, Zhang X Y, Sun W, Chen Y S. Organic photovoltaic devices based on a novel acceptor material: Graphene. *Adv Mater*, 2008, 20: 3924—3930[DOI]
- 39 Liu Q, Liu Z F, Zhang X Y, Yang L Y, Yin B, Pan G L, Yin S G, Chen Y S, Wei J. Polymer photovoltaic cell based on a solution processable graphene and P3HT. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 894—904[DOI]
- 40 Liu Z, Robinson J T, Sun X M, Dai H J. PEGylated nanographene oxide for delivery of water-insoluble cancer drugs. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 10876—10877
- 41 Chan Y N, Wong T, Byrne F, Kavallaris M, Bulmus V. Acid-labile core cross-linked micelles for pH-triggered release of antitumor drugs. *Biomacromolecules*, 2008, 9: 1826—1836[DOI]
- 42 Cavalieri F, Chiessi E, Villa R, Vigano L, Zaffaroni N, Telling M F, Paradossi G. Novel PVA-based hydrogel microparticles for doxorubicin delivery. *Biomacromolecules*, 2008, 9: 1967—1973[DOI]
- 43 Sun W T, Zhang N, Li, A G, Zou W W, Xu W F. Preparation and evaluation of N3-O-toluyfluorouracil-loaded liposomes. *Inter J Pharm*, 2008, 353: 243—250[DOI]

Functionalization of Graphene and Their Applications

HUANG Yi & CHEN YongSheng^{*}

State Key Laboratory for Functional Polymer Materials and Center for Nanoscale Science & Technology, Institute of Polymer Chemistry, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China

Abstract: Graphene—a flat monolayer of carbon atoms tightly packed into a two dimensional honeycomb lattice—was discovered in 2004. Due to its unusual molecular structure, grapheme shows many novel and unique physical and chemical properties, which are generating much attention in both the communities of science and industry. To materialize many of the prospect applications, the key is to functionalize graphene in a controlled way to achieve desired properties, such as enhanced solution processing capability, and at the same time maintain the intrinsic properties of graphene at maximum level. So in this review, we present the current status in the studies for the functionalization of graphene. Particularly, the covalent and noncovalent functionalizations of graphene are summarized. Also, the related applications using these functionalized graphene materials have been briefly introduced.

Keywords: graphene, covalent, noncovalent, functionalization, applications