

咪唑基离子液体非共价修饰的石墨烯结构与分散性

吴 力 马文石*

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640)

摘要: 在离子液体氯化-1-烯丙基-3-甲基咪唑(AmimCl)存在的条件下,利用水合肼对氧化石墨烯进行同步还原,制备了一种可稳定分散在 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和乙酸丁酯等有机溶剂中的离子液体改性石墨烯(IL-G)。运用红外光谱(FTIR)、紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)、热失重分析(TGA)、原子力显微镜(AFM)、拉曼光谱(Raman)、X 射线电子衍射(XRD)和 X 射线光电子能谱(XPS)对制备的改性石墨烯进行结构性能测试,结果表明离子液体 AmimCl 与石墨烯之间存在 π - π 和阳离子- π 的相互作用,能较好的吸附在石墨烯表面。TGA 测试表明 IL-G 中离子液体的比例约为 7.20wt%。同时,AFM 结果显示改性石墨烯剥离在 DMF 中的平均厚度是 0.962 nm。由于非共价改性石墨烯可再分散于 DMF 和乙酸丁酯中,通过紫外可见吸收光谱测得其最大分散浓度分别是 1.69 mg·mL⁻¹ 和 1.12 mg·mL⁻¹。

关键词: 离子液体; 石墨烯; 分散性; 非共价键相互作用

中图分类号: O611

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)08-1875-08

DOI:10.11862/CJIC.2014.257

Structure and Property of Imidazolium Ionic Liquids Modified Graphene

WU Li MA Wen-Shi*

(College of Material Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: A non-covalently modified graphene was fabricated under the presence of 1-allyl-methylimidazolium chloride (AmimCl) ionic liquid by reduction of oxidized graphene with hydrazine hydrate. The structure and the property of modified and unmodified graphene were characterized by FTIR, XPS, UV-Vis, AFM, Raman spectroscopy and XRD. The prepared graphene can be dispersed homogeneously in dimethylformamide (DMF) and butyl acetate by ultrasonic treatment. The results reveal that the π - π and cation- π interactions exist between AmimCl ionic liquid and graphene, and approximately 7.20wt% AmimCL is attached to surface of graphene. Meanwhile, AFM result shows that modified graphene is exfoliated in DMF with an average thickness of 0.962 nm. The maximum dispersibility concentration of modified graphene in DMF and butyl acetate is 1.69 mg·mL⁻¹ and 1.12 mg·mL⁻¹ respectively.

Key words: ionic liquids; graphene; dispersibility; noncovalent interactions

0 引 言

石墨烯(graphene)自 Novoselov 和 Geim 等^[1]于 2004 年发现并证明能稳定存在以来,就引起科学界的巨大兴趣,短短几年就成为研究热点。石墨烯是

单层 sp^2 碳原子组成的二维蜂窝状结构,因其结构特殊,具有质量轻、比表面积大 ($2\,630\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)^[2]的优点,拥有优异的导热性能(导热率约 $5\,000\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)^[3]、导电性能(电子迁移率达 $2\times 10^5\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)^[4]和机械性能(杨氏模量约为 $1\,100\text{ GPa}$,断裂强度为

收稿日期:2014-01-13。收修改稿日期:2014-03-16。

国家自然科学基金(No.51072059)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:mcwshma@scut.edu.cn,scutlw@163.com

125 GPa)^[5],而且还具有一些独特的性能,如量子霍尔效应^[6]等。石墨烯的重要用途之一是制备高性能的纳米复合材料^[7-13],但是由于石墨烯的化学结构非常稳定,层与层之间具有非常强烈的范德华力,极易团聚,使得石墨烯在绝大多数溶剂和基体中难以分散,大大地限制了石墨烯的应用。

目前,对于石墨烯稳定分散性的研究主要有两种途径,一是基于共价键改性的石墨烯。如 Stankovich 等^[14]利用异氰酸酯与氧化石墨烯(GO)上羟基和羧基反应,制备异氰酸酯功能化 GO 可以均匀分散在 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)等极性溶剂中,并与聚合物基体有较好的相容性;Niyogi 等^[15]利用十八胺的氨基与氧化石墨上的羧基反应生成酰胺,得到可稳定分散于四氢呋喃和四氯化碳等常用溶剂中的长链烷基化学改性的石墨烯,而且在四氢呋喃中的稳定分散程度可达 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$;Lomeda 等^[16]使用含苯基的重氮化合物对石墨烯进行改性,得到的功能化石墨烯在 DMF 中分散能力达 $0.45 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。另一种途径就是基于非共价键改性石墨烯,即利用电荷之间的相互作用,形成稳定的分散体系^[17]。Ahmed 等^[18]利用聚乙烯吡咯烷酮与石墨烯的相互作用,得到了可稳定分散于水中的石墨烯,这种方法得到的改性石墨烯在水中的最大分散浓度可以达到 $4 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$;Park 等^[19]利用 KOH 与氧化石墨上的羟基、环氧基和羧基反应提供大量的负电荷,然后还原得到石墨烯,在电荷作用下可稳定分散于水中,同时电导率达到了 $(6.87 \pm 0.07) \times 10^2 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。两种方法虽然都能制备具有稳定分散能力的石墨烯,但是共价键改性石墨烯是基于共价键作用,在一定程度上破坏了石墨烯的 sp^2 结构,结果使得石墨烯原有的性能大大降低,而非共价键功能化石墨烯可以在制备稳定分散石墨烯的同时,较少破坏石墨烯的晶格结构,保留了石墨烯原有的优异性能,为进一步制备石墨烯纳米复合材料创造了更好的条件。

离子液体既是一种良好的溶剂,同时又可以作为改性剂,而离子液体改性石墨烯研究已经有被报道。Liu 等^[20]研究小组直接利用石墨为原料,通过 1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐的离子液体辅助电化学法一步合成了离子液体功能化的石墨烯,这种石墨烯能均匀的分散在 DMF 溶液中;Yang 等^[21]采用具有氨基封端的离子液体 1-(3-氨基丙基)-3-甲基咪唑溴化盐,由于氨基能与氧化石墨烯上的羧基反应,

制备了离子液体共价键改性的石墨烯,能稳定的分散在水、DMF 和 DMSO 等溶剂中;与此同时 Daniele 等^[22]利用 1-己基-3-甲基咪唑基六氟磷酸盐离子液体作为溶剂,将石墨用超声分散的方法超声 24 h,可以制备最高浓度为 $5.33 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 石墨烯片层溶液。由于离子液体也是很多聚合物的良溶剂,这为制备高性能的石墨烯复合材料创造了条件。本工作中采用了一种新型的有机离子液体氯化-1-烯丙基-3-甲基咪唑(1-allyl-methylimidazolium chloride,缩写 AmimCl)与 GO 分散在水中,经水合肼(hydrazine hydrate)一步还原制备了可稳定分散的 AmimCl 改性的石墨烯,其过程及示意图如图 1。这种离子液体由于分子体积不是很大,能较好的插层进入石墨烯层间并吸附在石墨烯表面,增加石墨烯层与层间距离,可有效阻止石墨烯的团聚。通过这种方法对石墨烯进行非共价键改性,得到良好的石墨烯分散液,为进一步制备性能优异的石墨烯复合材料创造了条件。

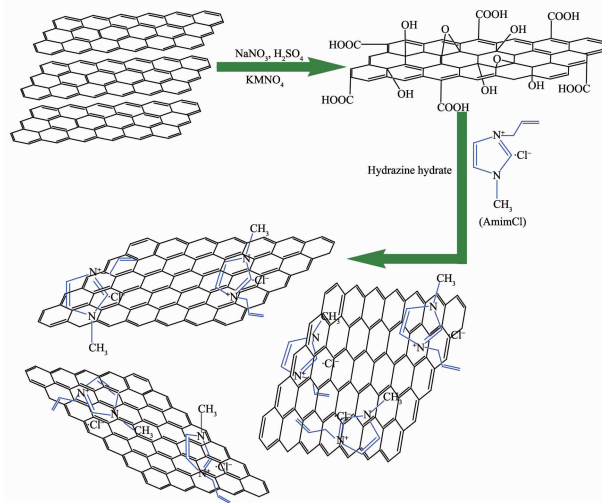


图 1 功能化石墨烯的结构示意图

Fig.1 Structure diagram during the functionalized process of graphene

1 实验部分

1.1 试剂与药品

石墨粉(Graphite, 上海胶体化工厂);浓硫酸(H_2SO_4 , 广东光华化学有限公司);硝酸钠(NaNO_3 , 天津福晨化学试剂厂);高锰酸钾(KMnO_4 , 广东光华化学有限公司);氢氧化钠(NaOH , 天津市华茂科技有限公司);去离子水(市售);双氧水(H_2O_2 , 广州化学试剂厂);水合肼(80wt%, 天津福晨化学试剂厂);DMF

(江苏强盛化工有限公司);乙酸丁酯(天津市富宇精细化工有限公司);无水乙醇(天津市富宇精细化工有限公司);丙酮(广州市东红化工厂);购买石墨烯(Purchase Graphene, 简写 PG, 南京先丰纳米材料科技有限公司);氯化-1-烯丙基-3-甲基咪唑(Ionic Liquid, 简写 IL; 1-allyl-methylimidazolium chloride, 缩写 AmimCl, 中国科学院兰州化学物理研究所);以上试剂皆为分析纯。

1.2 实验内容

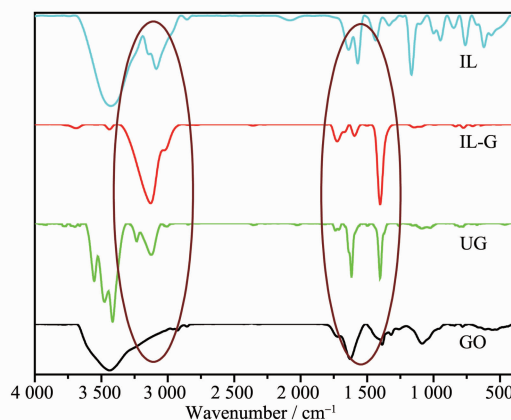
采用改性的 Hummers^[23]法合成 GO。称取 200 mg GO 超声分散在 120 mL 的去离子水中, 得到均匀的 GO 分散液, 将该分散液移入 250 mL 的四口烧瓶中, 用氢氧化钠调节溶液的 pH 值到 11~12 之间, 再将 80 mL DMF(AmimCl 含量为 15 mg·mL⁻¹)溶液加入到 GO 的分散液中, 同时加入 2.00 g 水合肼于 80 °C 反应 24 h。反应产物分别用去离子水、丙酮和 DMF 洗涤多次至中性, 然后于烘箱中烘干得到离子液体 AmimCl 改性的石墨烯(IL-G), 并以相似的试验步骤制备没有用离子液体 AmimCl 改性的石墨烯(UG)。

1.3 实验设备与表征

红外光谱(FTIR)使用美国 Analect 公司的 RFX-65 型傅里叶变换红外光谱仪, 分辨率 4 cm⁻¹, 扫描次数 32 次, 扫描范围 4 000 cm⁻¹~400 cm⁻¹, 采用 KBr 压片法; 德国 Bruker 公司 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD), 采用铜靶, 入射波长为 0.154 18 nm, Ni 滤波片, 管压 40 kV, 管流 40 mA 扫描步长和扫描速度分别为 0.02°和 0.1 s·step⁻¹; RTS-8 型四探针测试仪; 德国 NETZSCH TG 209 F1 型热分析仪, 氮气(40 mL·min⁻¹)氛围, 测试范围 20~800 °C, 升温速度 10 °C·min⁻¹; 日本 Seiko 仪器公司 SPI3800-SPA-400 型 AFM, 矩形 Si₃N₄ 探针, 轻敲模式; UV-Vis 吸收光谱采用日本 Hitachi UV3010 紫外光-可见分光光度计, 波长范围 200~700 nm; X-射线光电电子能谱(XPS)是英国 KRATOS 公司生产的, 型号为 Axis Ultra DLD X 射线光电电子能谱(XPS), 工作条件是: 铝靶 X 射线源, 工作电压 15 kV, 发射电流 10 mA, 功率 150 W。所得能谱图用 XPSPEAK4.1 软件分峰, 进行高斯-洛伦兹混合拟合, 校准以 C1s 的电子结合能(284.8 eV)为参比; 采用法国 HJY 公司的 LabRAM Aramis 型显微激光拉曼光谱仪对改性石墨烯进行测试; 超声分散机(SK1200 H, 上海科导超声仪器有限公司)。

2 结果与讨论

图 2 是氧化石墨烯、未改性石墨烯、改性石墨烯和离子液体的红外谱图。从 GO 的红外光谱中可以看出, GO 中含有大量的亲水基团, 如羟基、羧基、环氧基和羰基, 其中在 3 431 cm⁻¹ 处呈现一个宽吸收峰, 这是对应于 GO 表面的羟基及其吸收少量水分子中的羟基; 1 722 和 1 624 cm⁻¹ 处的吸收峰则分别对应的是芳基羧酸中羰基的伸缩振动和苯环的吸收峰; 而 1 073 cm⁻¹ 处的吸收峰是碳氧基的伸缩振动峰^[24]。当离子液体 AmimCl 被加入到 GO 中, AmimCl 与 GO 之间产生了 π - π 和阳离子- π 的相互堆叠与静电作用, 使得部分 AmimCl 通过非共价键方式结合在 GO 上, 然后经水合肼还原, 发现在红外谱图中 GO 上含氧官能团的吸收峰则明显减弱甚至消失。在 IL-G 的谱图中也没有发现羟基和环氧基的吸收峰, 而 UG 在 3 500 cm⁻¹ 左右的吸收峰则可能是未烘干水分子的羟基吸收峰。UG、IL-G 和 IL 的谱图则分别在 3 130、3 117 和 3 084 cm⁻¹ 处有吸收峰, 这可以归结为石墨烯边缘和 IL 上不饱和双键的=C-H 的伸缩振动峰, 而 UG 中 1 619 cm⁻¹ 处的苯环共轭结构的振动吸收峰则明显变强, 说明 GO 经还原之后恢复了石墨规整晶格结构。离子液体 AmimCl 的谱图在 1 647 和 1 570 cm⁻¹ 处的吸收峰则分别对应于 AmimCl 中 C=N 和 C-N 的伸缩振动吸收峰, 当 AmimCl 引入到石墨烯表面上之后, 在 IL-G 的谱图上也出现了对应的吸收峰, 这说明



Note: GO stands for graphene oxide; UG stands for unmodified graphene; IL-G stands for ionic liquid modified graphene; IL stands for ionic liquid

图 2 氧化石墨烯、未改性石墨烯、离子液体改性石墨烯和离子液体的红外光谱图

Fig.2 FTIR spectra of GO, UG, IL-G and IL

AmimCl 是可以通过 π - π 和阳离子- π 的相互堆叠与静电作用牢固结合到石墨烯表面上,而不会被溶剂洗去。图 3 中展示了 UG、IL-G 和 IL 的热失重分析图,经水合肼还原制备的 UG 在 0~800 °C 范围内损失量很小,说明还原反应除掉了氧化石墨烯表面大量的含氧基团变成了石墨烯。IL 的热失重损失几乎都集中在 220~300 °C,而 200 °C 之前少量的损失可能是 IL 中残留的少量溶剂或水分。IL-G 与 IL 在图 3 中表现出相同的失重温度区间,这说明有部分 IL 是吸附在了石墨烯表面,通过分析计算可以得出大约是 7.20wt%。

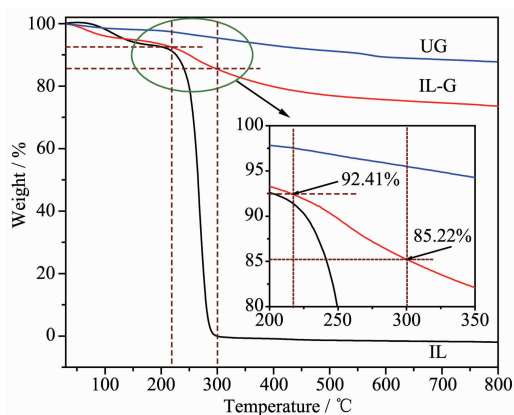


图 3 未改性石墨烯、离子液体改性石墨烯和离子液体的热失重分析曲线

Fig.3 Thermogravimetric analysis in nitrogen of UG, IL-G and IL

通过氧化还原法制备石墨烯的过程中,判断合成的物质是否为石墨烯最重要的一个表征手段就是测量它的导电性,所以在图 4 中分别展示了氧化石墨烯、未改性石墨烯和离子液体改性石墨烯的电导率。采用 Hummers^[23]法制备 GO 的电导率为 $1.64 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$,然后在离子液体存在条件下,通过水合

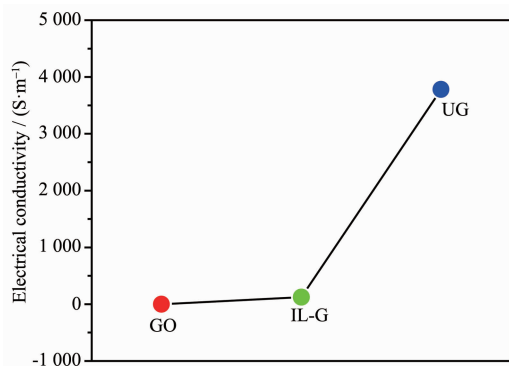


图 4 未改性石墨烯、离子液体改性石墨烯和氧化石墨烯的电导率

Fig.4 Electrical conductivity of UG, IL-G and IL

肼还原制备 IL-G 的电导率是 $1.25 \times 10^3 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$,与 Elias^[29]制备 SDBS-G 测试电导率的结果相仿。没有用离子液体改性直接还原的 UG 电导率是 $3.78 \times 10^3 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$,相对于 GO 提高了 6 个数量级,这说明通过水合肼还原制备出了较好的石墨烯。IL-G 的电导率较 UG 的小可能是由于离子液体的存在,在一定程度上阻碍了水合肼的还原过程,使得 IL-G 表面的一些晶格缺陷并没有完全恢复。

图 5(A)中展示了不同类型的石墨烯超声分散于溶剂中并放置一个月后的数码照片。从图中可以看出,GO(d)是可以完全分散在 H_2O 中并且呈现棕褐色,当被水合肼还原后,则变成了黑色团聚在底部,不能继续再分散在 H_2O 中(e)。通过还原氧化石墨烯制备非共价键改性的 IL-G 在 DMF、乙酸丁酯和 H_2O 中都有着不同程度的分散性(a/b/c),其中在 DMF 中可以完全分散,没有发现团聚,而乙酸丁酯溶剂的瓶壁上有少量的聚集体,在水中的分散性则最差,出现了大量的石墨烯沉积物。这说明 IL-G 在这 3 种溶剂中的分散性情况是 $\text{DMF} > \text{乙酸丁酯} > \text{H}_2\text{O}$ 。为进一步分析 IL-G 在溶剂 DMF 中分散情况、表面形貌和厚度等信息,GO 和 IL-G 的 AFM 图像被展示在图 5(B,C)中。从图中可以清晰看出,GO 和 IL-G 在 DMF 中都呈现完全剥离的状态,但表面高低不平,有褶皱现象。通过测试其厚度发现 GO 的平均厚度约为 0.655 nm,而理论上,单层石墨烯的厚度是 0.335 nm,这是由于 GO 表面含有大量的含氧官能团破坏了石墨烯的 sp^2 结构^[26],所以单层厚度增大到 0.655 nm。IL-G 片层的平均厚度约为 0.962 nm,相比较于 GO 厚度有所增加,这正好说明离子液体 AmimCl 是吸附在了石墨烯表面上,导致其厚度增大。

Graphite, GO, PG, UG 和 IL-G 的拉曼光谱分析见图 6。从图中可以看出,所有图形的形状类似,而且都在 1325 和 1583 cm^{-1} 左右存在吸收峰,这分别对应的是石墨烯片层中六元环无序或 sp^3 杂化碳原子振动产生的缺陷峰(D 峰)和反映石墨烯结构对称的晶体碳的吸收峰(G 峰)。在石墨的拉曼光谱中, D 峰几乎没有,这表明石墨具有相当完整的晶形结构。当石墨被氧化成氧化石墨烯之后, G 峰则明显变宽,且出现了一个较强的 D 峰,表明石墨被氧化后,石墨的晶形结构遭到破坏,部分的 sp^2 杂化碳原子转化成 sp^3 杂化结构,这与 GO 的红外谱图中出现新的基团峰是相对应的。D 峰与 G 峰的吸收强度

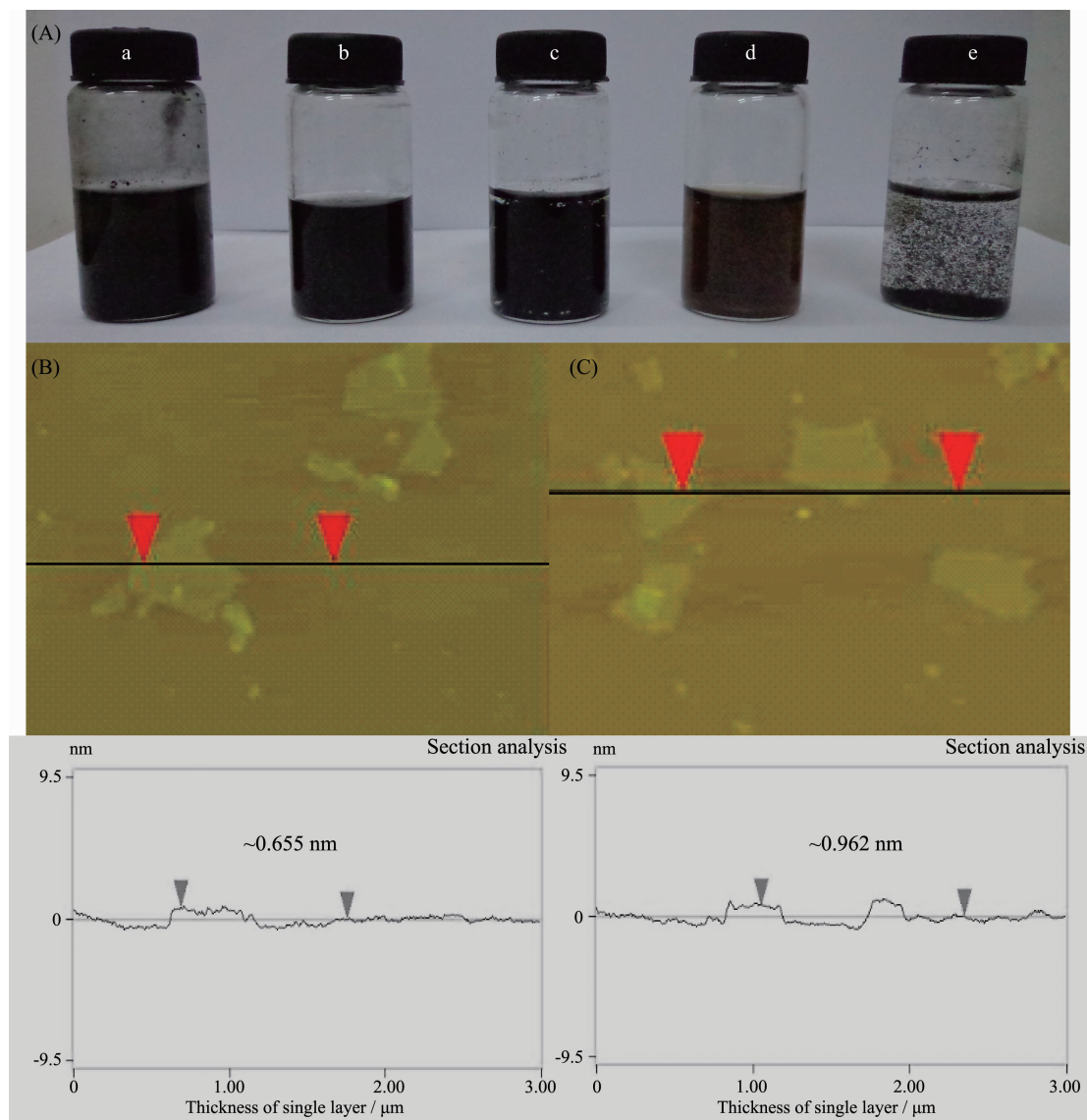


图 5 (A) IL-G(a) 乙酸丁酯,(b) DMF,(c) 去离子水以及(d) GO 和(e) UG 在去离子水中分散情况电子照片 (浓度均为 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$); 氧化石墨烯(B)和离子液体改性的石墨烯(C)的原子力显微镜图像

Fig.5 (A) Digital photoes of the different type graphenes dispersed in different solvents with the same concentration of $0.01 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$: (a) IL-G/butyl acetate; (b) IL-G/DMF; (c) IL-G/ H_2O ; d-GO/ H_2O ; (e) UG/ H_2O ; AFM images of GO and IL-G are shown in (B) and (C)

比值 (I_D/I_G) 可以定性的表征石墨烯结构的晶化程度, I_D/I_G 的比值越大, sp^2 杂化碳的破坏程度越大。当 GO ($I_D/I_G=1.23$) 被还原后, UG 和 IL-G 的 G 峰较 GO 窄, 这表明 GO 是被还原成了石墨烯, 但是 UG 的 I_D/I_G 比值变成了 2.09, 比 GO 的大, 这是因为还原的过程中破坏了石墨长周期结构, 晶体尺寸减小^[27], 导致 D 峰变强。然而, IL-G 的 I_D/I_G 值却只有 1.22, 与 PG 的 I_D/I_G 值 1.25 接近, 这表明在离子液体存在下, 还原 GO 可以大大减少晶形尺寸被破坏

的缺陷, 同时 IL-G 与 PG 的拉曼光谱图差异较小, 说明离子液体是非共价键方式吸附在石墨烯片层上, 并没有破坏石墨烯本身的结构。

为了进一步说明离子液体 AmimCl 与石墨烯之间的相互作用, 对 GO 和 IL-G 分别进行了 XPS 分析。图 7(A,B) 分别是 GO 和 IL-G 的 $\text{C}1s$ XPS 能谱。GO 中不同结合态 C 的 $1s$ 电子结合能分别是: C-C (284.8 eV); C-O (286.1 eV); C=O (288.2 eV) 和 O=C-O (289.0 eV)。而通过对比 GO 和 IL-G 的 $\text{C}1s$ 能谱, 可

以发现 IL-G 谱图中出现了 C 原子新的结合态 C-N (285.9 eV) 和 C=N (287.0 eV), 这主要来自于离子液体 AmimCl。同时, C-O/C=O 原子的结合能强度则明显减弱, 这说明经过水合肼强还原后, 石墨烯表面上大部分的含氧官能团基本脱除。同样的现象在图 7(C) 中也被观察到, 图 7(C) 是 GO 和 IL-G 的 XPS 全谱。GO 的 C/O 是 1.46, 经过还原后 IL-G 的 C/O 达到了 5.71, 说明含氧基团明显减少。同时, 在 IL-G 的 XPS 全谱中, 在 398 eV 左右出现了 N1s 的结合能谱, 而在 GO 的全谱中基本没有观察到这个信号。为了进一步确认 GO 中是否含有 N1s 的信号, GO 和 IL-G 的 N1s XPS 谱图被展示在图 7(D) 中, 结果发现 GO 的 N1s XPS 谱图基本上是一条基线, 没有发现 N1s 存在的强度信号; 相反, 在 IL-G 的谱图中 397.4 eV (N-C) 和 398.9 eV (-N=C) 处分别出现了较强的信号。这些现象进一步证明 GO 经过离子液体 AmimCl 改性和水合肼还原后, 不仅脱除了表面的

羟基、环氧基和羧基等基团, 并且离子液体 AmimCl 可以通过与石墨烯的大 π 键产生 π - π 和阳离子- π

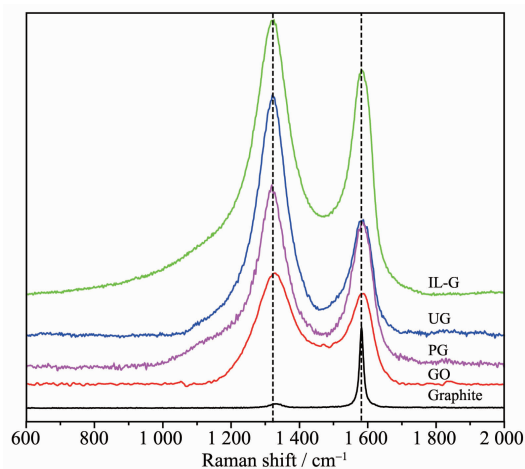


图 6 石墨、氧化石墨烯、购买的石墨烯、未改性石墨烯和离子液体改性石墨烯的拉曼光谱图

Fig.6 Raman spectra of graphite, GO, PG, UG and IL-G

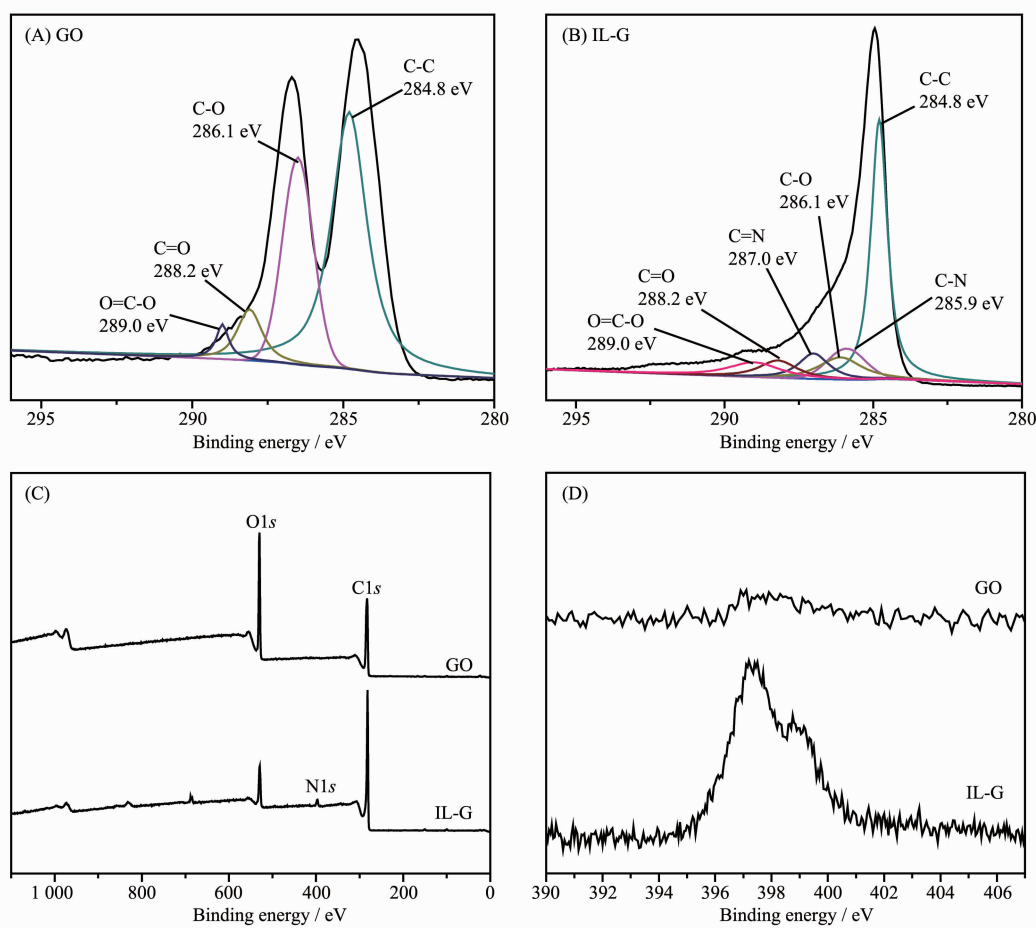


图 7 (A)和(B)分别表示氧化石墨烯和离子液体改性石墨烯的 C1s XPS; (C)和(D)分别表示氧化石墨烯和离子液体改性石墨烯的 XPS 全谱和 N1s XPS

Fig.7 (A, B) C1s XPS, (C) XPS scans and (D) N1s XPS spectra of GO and IL-G

的相互作用,从而牢固吸附于石墨烯片层上的。

GO,UG,PG,IL-G 和 IL 水分散液的紫外-可见吸收光谱如图 8 所示。从中可以看到,PG 和 UG 的谱图中没有吸收峰,这说明 PG 和 UG 在水中是完全不分散的。GO 在波长为 310 nm 左右出现了一个较宽泛的吸收峰,这可能是由于 GO 上既含有碳碳双键和碳氧双键等生色基团,又有羟基、环氧基等助色基团,使得同时产生了 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 两种跃迁,就出现一条较宽的吸收峰。改性后的石墨烯 IL-G 和离子液体 IL 的吸收峰形状几乎是一样的,都在波长为 295 nm 左右出现了强吸收峰,但是 IL-G 的峰形稍宽,这是因为 IL-G 包含有来自于石墨烯共轭体系上的碳碳双键和非共价键结合在石墨烯表面上离子液体的碳氮双键的双重吸收。另一方面,这种微小的差别也说明 IL-G 不仅可以分散在水中,而且离子液体 IL 是通过非共价键作用吸附在石墨烯表面,起到阻止石墨烯片层之间团聚的作用。

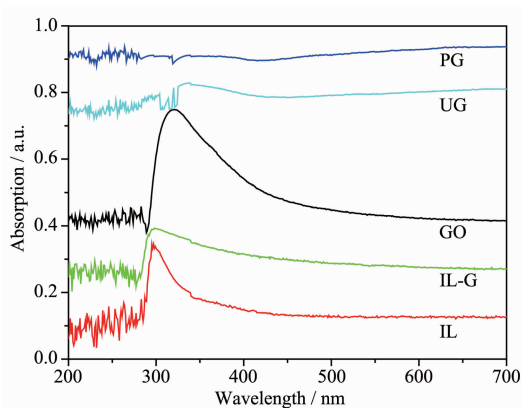


图 8 氧化石墨烯、购买的石墨烯、未改性石墨烯、离子液体改性石墨烯和离子液体在水溶液中的紫外可见吸收光谱

Fig.8 UV-Vis spectra of GO, PG, UG, IL-G and IL dispersion into aqueous solution

图 9 是 Graphite,GO,PG,UG 和 IL-G 的 X 射线衍射图。从 Graphite 的图中可以看出,在 $2\theta=26.41^\circ$ 有一个非常尖锐的峰是石墨(002)面的特征衍射峰,对应的层间距为 0.34 nm,是单层石墨烯(Graphene)的厚度^[1],这说明石墨是由单层石墨烯规整堆叠起来并且高度结晶。当 Graphite 被氧化得到 GO 在 $2\theta=10.62^\circ$ 出现一个尖锐的峰,相应的层间距是 0.83 nm,峰形较 Graphite 稍微变宽,是氧化石墨烯(001)面的特征衍射峰^[26]。这是因为氧化后,石墨层间产生了大量含氧官能团,使得层间距变大。氧化石墨烯

经过水合肼还原后,得到的 IL-G 和 UG 的 XRD 图与 PG 的 XRD 图形状基本一致,都在 $2\theta=24^\circ$ 左右出现了较宽泛的衍射峰,对应的是石墨烯(002)的衍射峰。然而 IL-G 和 UG 的图在 $2\theta=43^\circ$ 左右出现衍射峰则可能是少量没有被氧化的石墨形成的(101)面的衍射峰。这些结果说明氧化石墨烯还原后基本脱去了含氧官能团,恢复了晶形结构,但是由于还原过程中晶形尺寸会减小,结构完整度会下降,导致无序度增加,所以衍射峰变宽。

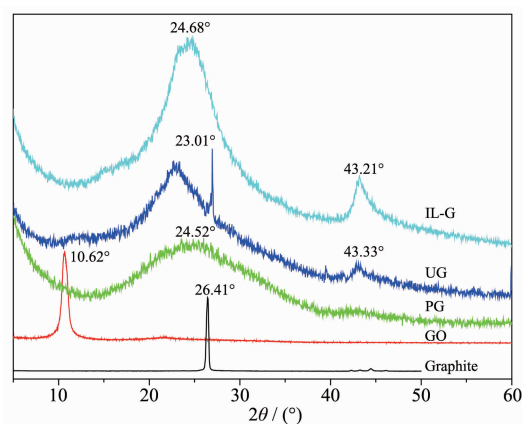


图 9 石墨、氧化石墨烯、购买的石墨烯、未改性石墨烯和改性石墨烯的 XRD 图

Fig.9 XRD patterns of graphite, GO, PG, UG and IL-G

图 5(A)中表明改性还原之后的 IL-G 是可以在 DMF 和乙酸丁酯中较好的分散。为了进一步研究 IL-G 分散能力,分别配置了不同浓度的 IL-G 的 DMF 和乙酸丁酯分散液并通过紫外-可见吸收光谱仪测试其吸收强度,结果见图 10。图 10(A)是不同浓度 IL-G 的吸收强度变化,都在波长为 300 nm 左右有强吸收峰,并且随着 IL-G 浓度的增加最大吸收波长发生了明显红移现象。而采用乙酸丁酯作为分散剂时(图 10(B)),则没有出现明显的红移,这主要是溶剂极性的大小对 IL-G 分散液的吸收波长有影响,DMF 是强极性溶剂,而乙酸丁酯是相对弱极性溶剂,结果 DMF 溶剂使 IL-G 中 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收峰向长波方向移动。同时,图 10(A,B)中也分别作出了不同浓度 IL-G 的分散液在最大吸收波长处的强度与浓度的关系图,结果表明呈现良好的线性关系,符合朗伯-比尔定律。通过在 DMF 和乙酸丁酯中配置 IL-G 的饱和分散液,然后将其稀释测试在最大吸收波长处的强度,可以得到 IL-G 在 DMF 和乙酸丁酯中的最大分散浓度分别为 $1.69 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 和 $1.12 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

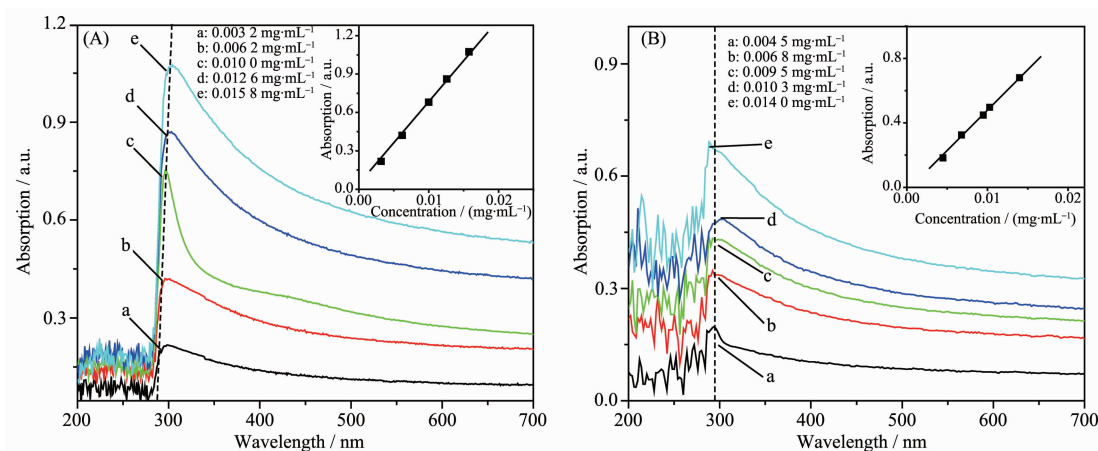


图 10 离子液体改性的石墨烯以不同的浓度分散在 DMF(A)和乙酸丁酯(B)中的紫外可见吸收光谱
(最大吸收强度与离子液体分散浓度的线性关系)

Fig.10 UV-Vis spectra of IL-G dispersion in DMF(A) and butyl acetate(B) solvent at different concentrations and the linear relationship between the intensity of absorption maximum and the concentration of IL-G

3 结 论

本文中利用离子液体 AmimCl 与石墨烯之间产生 π - π 和阳离子- π 的相互作用,对石墨烯进行非共价键改性,制备的改性石墨烯中离子液体的含量大约是 7.20wt%,电导率达到了 $1.25 \times 10^2 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$,用来制备高导电的材料。AFM 表明 IL-G 在 DMF 溶剂中呈现出较好的剥离状态,其片层平均厚度约 0.962 nm,并以单层形式存在的。改性石墨烯在 DMF 和乙酸丁酯中的最大分散浓度分别可达 $1.69 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 和 $1.12 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。本方法制备的改性石墨烯具有良好的可再分散性,又保持有石墨烯优异的性能。

参考文献:

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. *Science*, **2004**,**306**:666-669
- [2] Stoller M D, Park S, Zhu Y, et al. *Nano Lett.*, **2008**,**8**:3498-3502
- [3] Balandin A A, Ghosh S, Bao W Z, et al. *Nano Lett.*, **2008**,**8**:902-907
- [4] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, et al. *Solid State Commun.*, **2008**,**146**:351-355
- [5] Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. *Science*, **2008**,**321**:385-388
- [6] Zhang Y, Tan Y W, Stormer H L, et al. *Nature*, **2005**,**438**:201-204
- [7] Liang J, Wang Y, Huang Y, et al. *Carbon*, **2009**,**47**:922-925
- [8] Ramanathan T, Abdala A A, Stankovich S, et al. *Nano Lett.*, **2008**,**9**:327-331
- [9] Stankovich S, Piner R D, Nguyen S T, et al. *Carbon*, **2006**,**44**:3342-3347
- [10] Verdejo R, Barroso B F, Rodriguez M A, et al. *J. Mater. Chem.*, **2008**,**18**:3933-3939
- [11] Ansari S, Giannelis E P. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **2009**,**47**:888-897
- [12] Watcharotone S, Dmitriy A D, Stankovich S, et al. *Nano Lett.*, **2007**,**7**:1888-1892
- [13] Chao X, Wang X, Zhu J. *J. Phys. Chem.*, **2008**,**112**:19841-19845
- [14] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H. *Nature*, **2006**,**442**:282-286
- [15] Niyogi S, Bekyarova E, Itkis M E, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**:7720-7721
- [16] Lomeda J R, Doyle C D, Kosynkin D V, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**,**130**:16201-16206
- [17] Bai H, Xu Y X, Zhao L, et al. *Chem. Commun.*, **2009**,**25**:1667-1669
- [18] Ahmed S, Wajid, Sriya D, et al. *Carbon*, **2012**,**50**:526-534
- [19] Park S, Jinho A J, Piner R D, et al. *Chem. Mater.*, **2008**,**20**:6592-6594
- [20] Liu N, Luo F, Wu H X, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2008**,**18**:1518-1525
- [21] Yang H F, Shan C S, Li F H, et al. *Chem. Commun.*, **2009**,**26**:3880-3882
- [22] Daniele N, Luca V, Valeria A, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**,**21**:3428-3431
- [23] Hummers W S, Offeman R E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**,**80**:1339-1339
- [24] He H, Klinowski J, Forster M. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**,**287**:53-56
- [25] Md E U, Tapas K, Ganesh C, et al. *J. Alloys Compd.*, **2013**,**562**:134-142
- [26] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, et al. *Carbon*, **2007**,**45**:1558-1562
- [27] Wu Y H, Yu T, Shen Z X, et al. *J. Appl. Phys.*, **2010**,**108**:071301(38pages)