



碳材料

1. 传统碳材料
2. 新型碳材料

1、碳的结构

碳元素的广泛性、多样性和特异性

- “碳、氮循环” 热核反应中的元素
- 地球上一切生物有机体的骨架元素
- 人类的日常生活
- 航空、航天以及高科技
- 最硬—最软
- 绝缘—半导体—良导体
- 绝热—良导热
- 全透光—全吸光

结构多样性



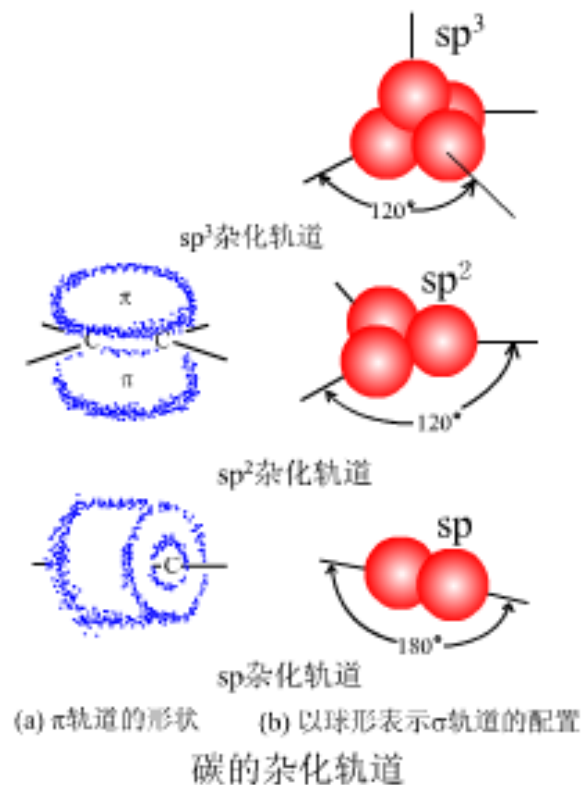
性质多样性

1. 碳的结构

- 碳位于化学元素周期表的第**6**位，电子轨道结构为

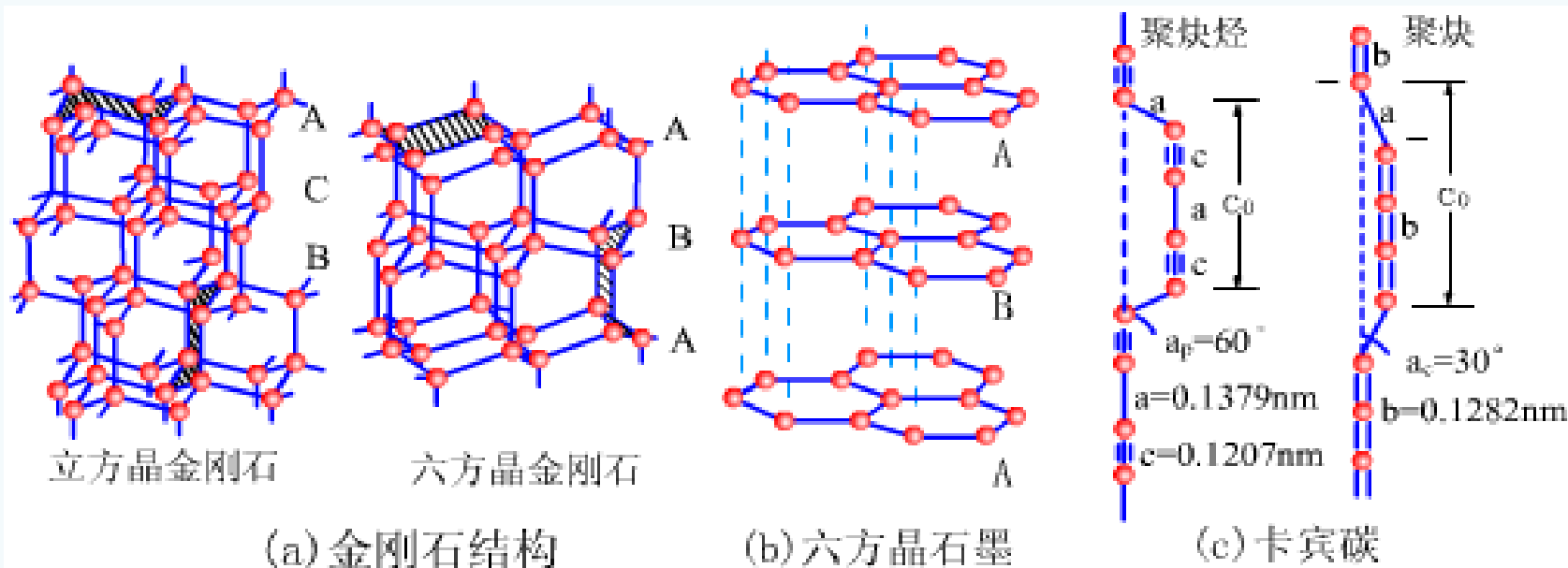


- 外层电子 $2s^2 2p^2$ 在不同条件下，会产生不同形式的杂化。
- 最常见的杂化形式是**sp**，**sp²**，**sp³**。



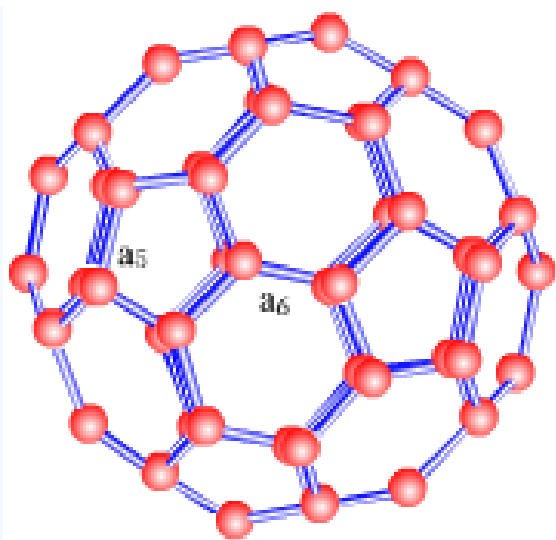
1. 碳的结构

- 根据原子的轨道杂化理论，有了三种同素异构体：**金刚石**，**石墨与卡宾碳**，它们的结构见下图。

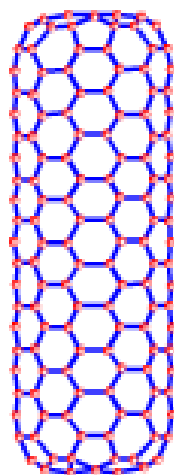


1. 碳的结构

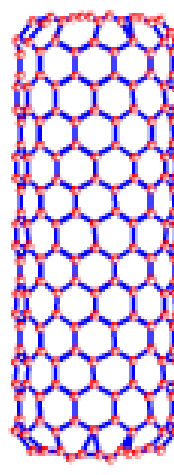
- 其它杂化方式还有：富勒烯和纳米碳管中碳的杂化方式为 sp^{2+s} ， s 的值大于0小于1。



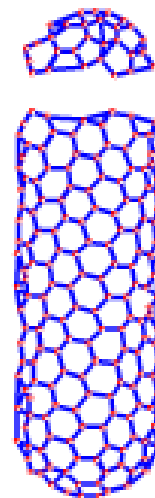
C₆₀分子的单键和双键



(a) 椅式结构



(b) 锯齿式结构



(c) 手性结构

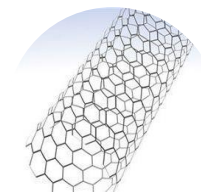
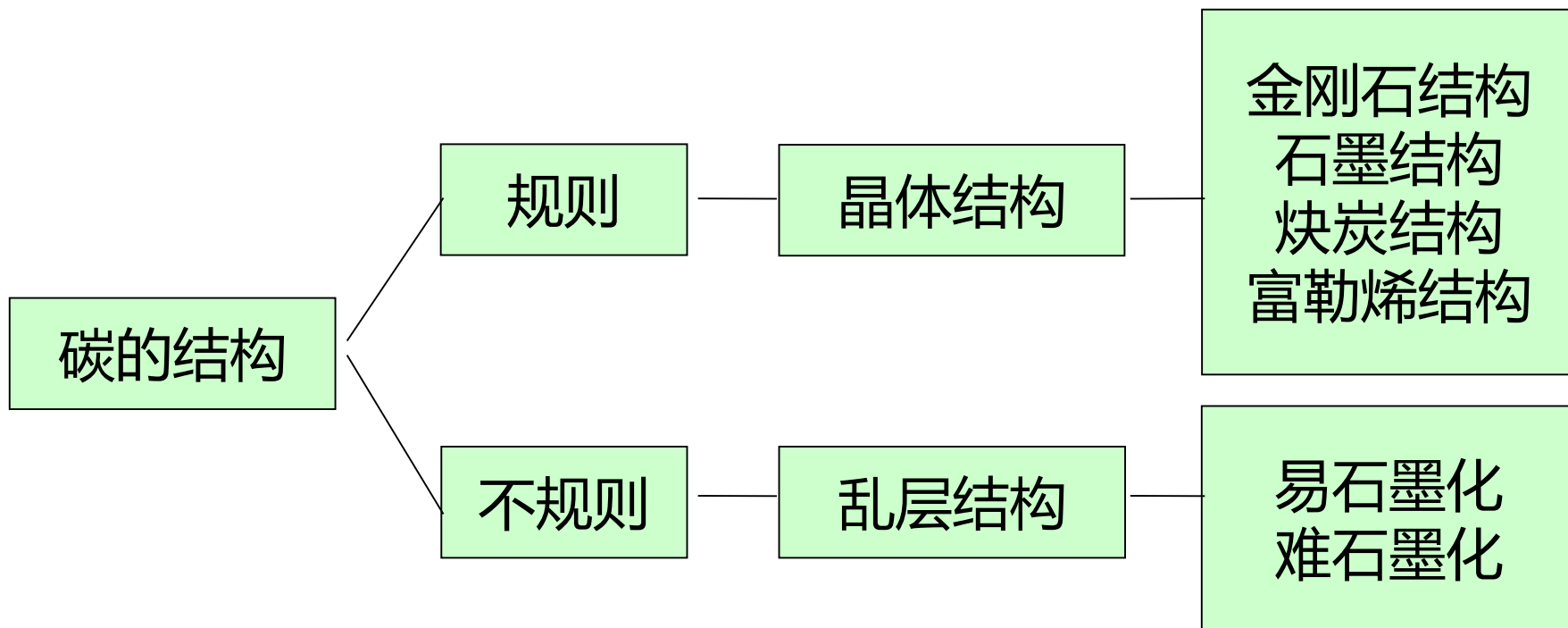
典型的纳米碳管示意图



1. 碳的结构

sp^3	sp^2	sp
金刚石	石墨	卡宾
sp^3+sp^2+sp	$Sp^n \quad (3>n>1, n\neq 2)$	
混合碳	中间态碳	
无定形碳 玻璃碳 炭黑 合金碳 其他	$3>n>2$ 富勒烯, C_x $x=60, 70, 84, \dots$ (当 $x=\infty$ 时, $n=2$) 洋葱碳 纳米碳管	$2>n>1$ 循环碳 $x=18, 24, 30, \dots$ (当 $x=\infty$ 时, $n=1$)

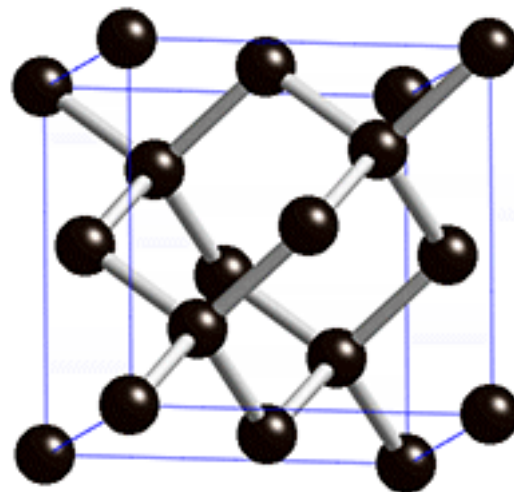
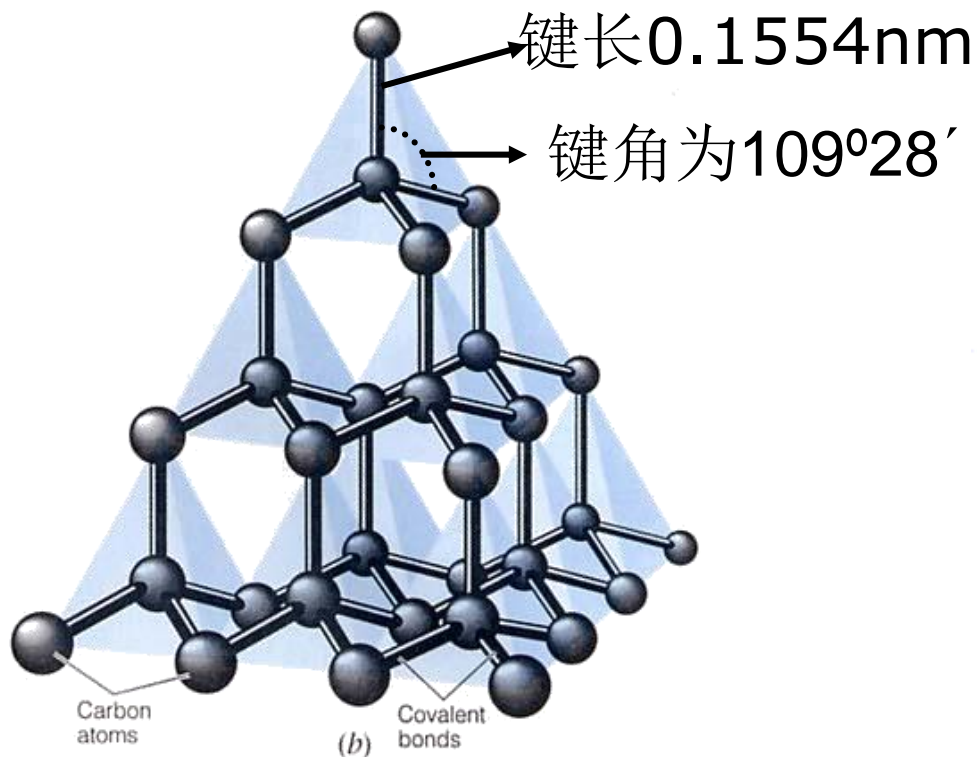
1. 碳的结构



1. 碳的结构



■ 例1：金刚石

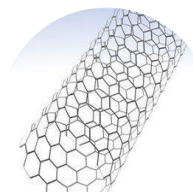


晶胞为面心立方
晶格参数如下：

$$N = 8$$

$$a = 0.357 \text{ nm}$$

$$\text{理论密度} = 3.5362 \text{ g/cm}^3$$



1 . 碳的结构

根据其结构，可推断出其具有以下性质：

- 密度最大，理论密度为 3.54g/cm^3 ；
- 硬度最高，莫氏硬度为10；
- 熔点高；
- 折射率高；
- 电绝缘体；



结构决定性质

1. 碳的结构

■ 例2: 石墨

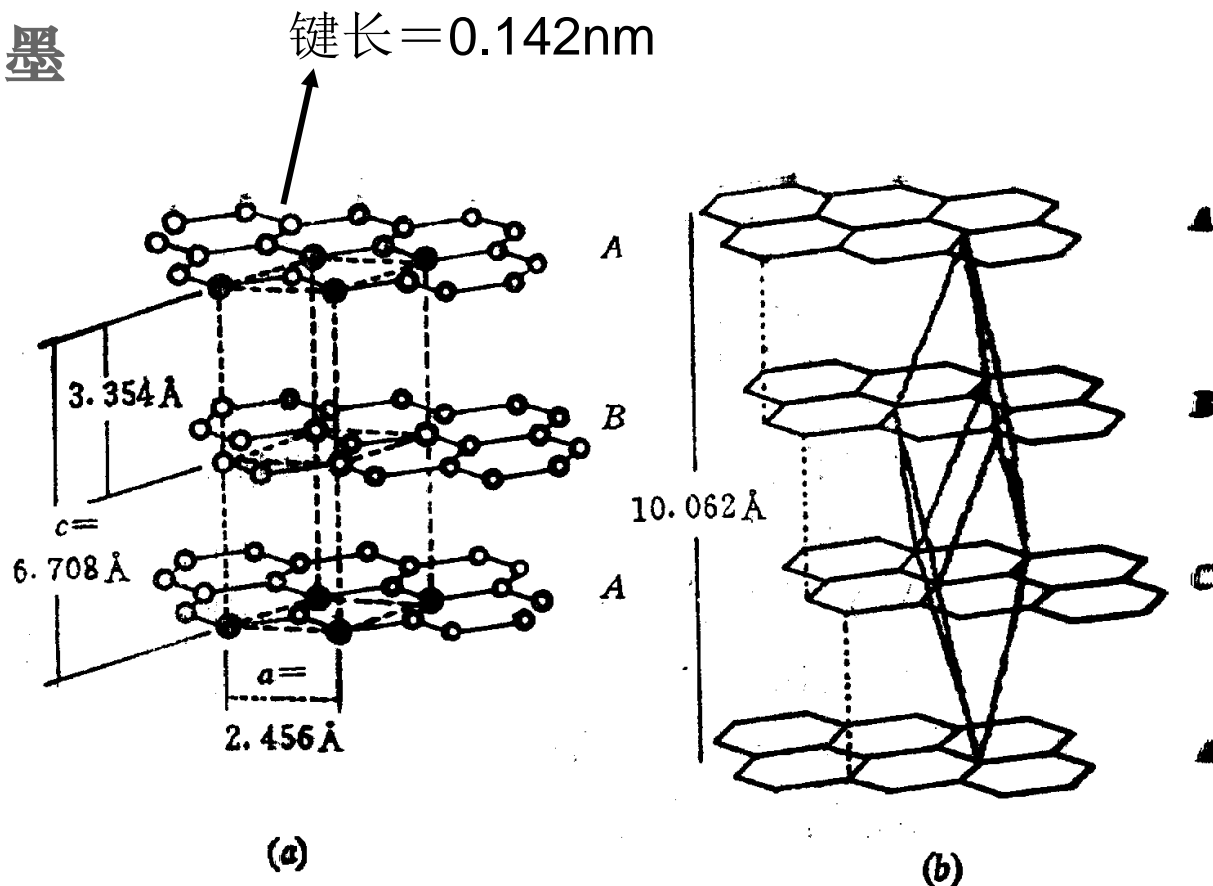


图 1-2 理想石墨结构

(a) 六方晶系石墨; (b) 斜方晶系石墨

1 . 碳的结构

根据其结构，可推断出其具有以下性质：

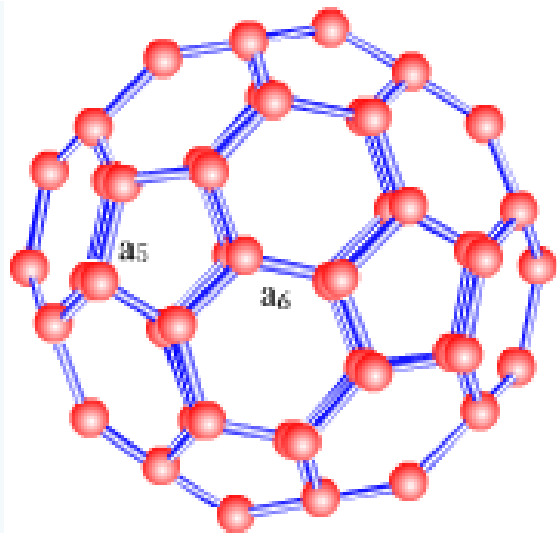
- 各向异性；
- 层面间相对易滑动，可生成层间化合物；
- 不熔融性及化学稳定性；
- 导电性



结构决定性质

1. 碳的结构

■ 例3：富勒烯和纳米碳管

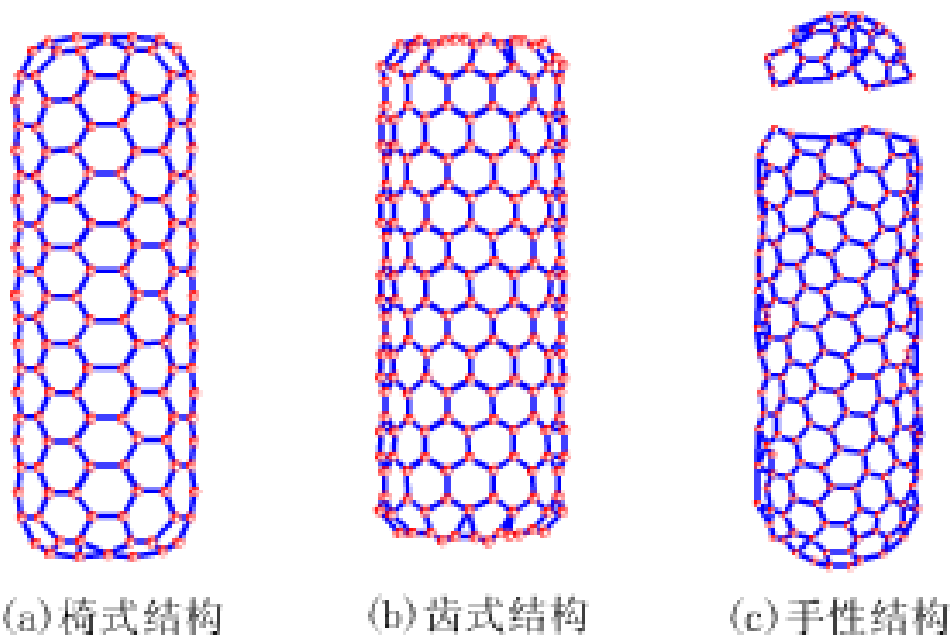


C₆₀分子的单键和双键

- 以C₆₀为代表的富勒烯均是空心球形构型，碳原子分别以五元环和六元环而构成球状。
- 如C₆₀就是由12个正五边形和20个正六边形组成的三十二面体，像一个足球。每个五边形均被5个六边形包围，而每个六边形则邻接着3个五边形和3个六边形。

1. 碳的结构

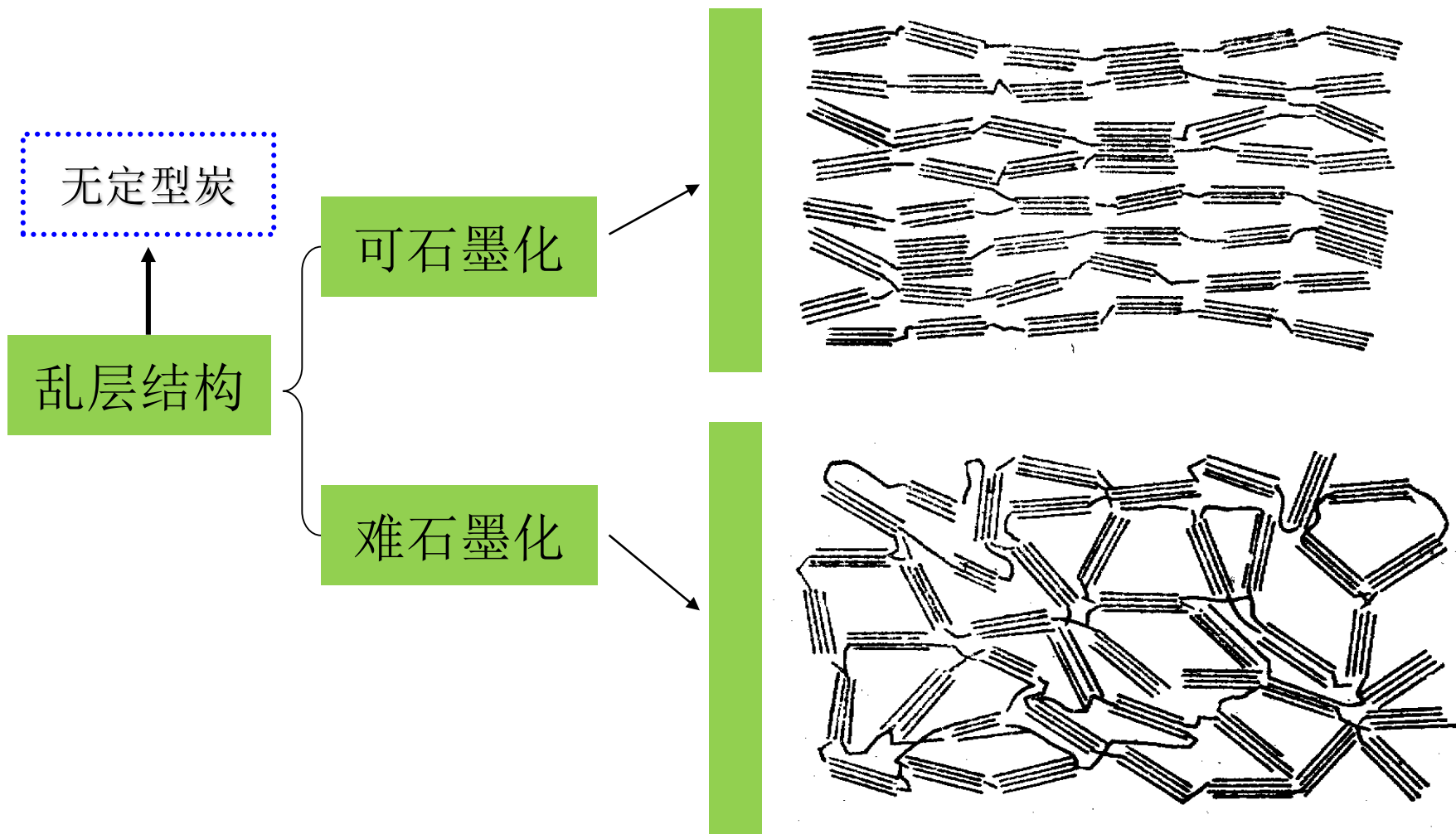
■ 例3：富勒烯和纳米碳管



典型的纳米碳管示意图

- 碳纳米管是由石墨中的碳原子卷曲而成的管状的材料，管的直径一般为几纳米(最小为1纳米左右)到几十纳米，管的厚度仅为几纳米。
- 实际上，碳纳米管可以形象地看成是类似于极细的铁丝网卷成的一个空心圆柱状的长“笼子”。碳纳米管的直径十分微小，十几万个碳管排起来才有人的一根头发丝宽；而碳纳米管的长度却可到达一百微米。

1. 碳的结构



1. 碳的结构

- 贝多芬头发变成一颗璀璨的蓝钻——单质碳的“七十二变”



贝多芬画像



贝多芬头发所制蓝钻

1. 碳的结构

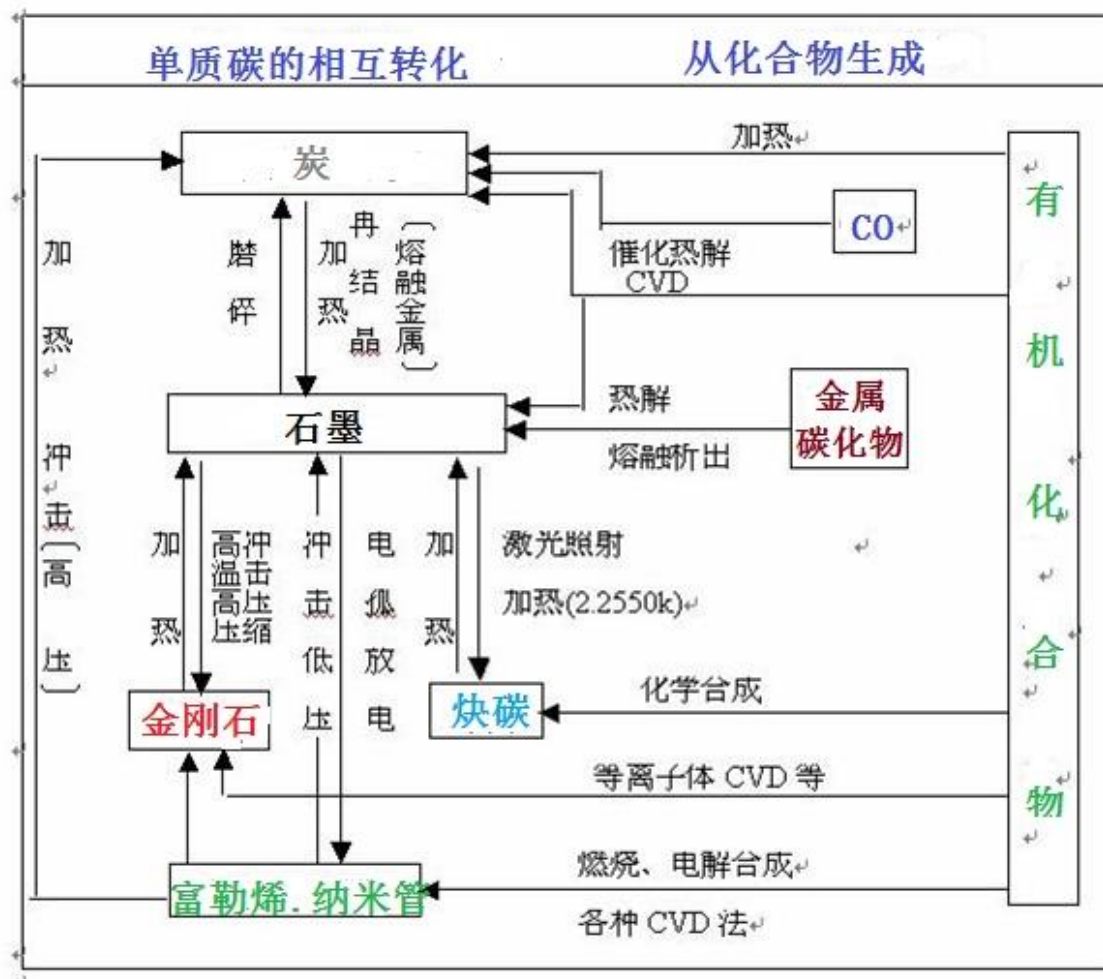


图. 有机物转化成碳及各种同素异性（形）体的单质碳转化的示意图



2. 碳的性质

碳的物理性质

- 密度分为:

真密度----不包括气孔和裂隙在内的单位容积实体碳的质量.

$$D_t = m \cdot N / v$$

体积密度----包括气孔和裂隙在内的单位容积碳的质量.

$$D_v = M / V$$

堆积密度----一定粒级的颗粒料的单位体积的质量



2. 碳的性质

碳的物理性质

- 气孔结构分为：

开气孔、闭气孔、贯通气孔；

微孔、过渡孔、大孔。

炭素材料的气孔结构应以多种参数综合描述，如气孔率、孔径及其分布、比表面积、形状因子等。

- 气孔率——试样中气孔体积占试样总体积的百分率。

$$P_t = (V_1 + V_2 + V_3) / V * 100\%$$

$$P_t = (D_t - D_v) / D_t * 100\%$$



2. 碳的性质

碳的化学性质

燃烧

化学稳定性（抗氧化性）

固相反应还原剂

石墨层间的插入(GICs)

耐热

耐腐蚀

表征方法：TG、XRD、元素分析等



2. 碳的性质

碳的机械性质

- 抗压强度——单向受压力作用破坏时，单位面积上所承受的荷载。
- 抗折强度——单位面积承受弯矩时的极限折断应力。
- 抗拉强度——拉伸断裂前所能够承受的最大拉应力。
- 弹性模量——材料所受应力与应变之间的关系。
- 蠕变——在一定温度和较小的恒定外力下，材料形变随时间而逐渐增大的现象。
- 摩擦性——既耐磨又自润滑



2. 碳的性质

碳的机械性质

- 金刚石与类金刚石
- 自然界最硬的固体
- 具有优良的耐摩擦磨损性能
- 石墨
- 自然界最软的矿物
- 各向异性，a轴和c轴力学性能差异大。



2. 碳的性质

碳的电学性质

■ 电性质与能带结构密切相关

- 能带理论认为：固体中的电子不再束缚于个别的原子，而是在整个固体内运动，称为共有化电子。
- 晶格具有周期性，晶体中的电子是在一个具有晶格周期性的等效势场中运动。

■ 波动方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \varphi = E \varphi$$

$$V(r) = V(r + R_n)$$

解为布洛赫函数

$$\varphi(r) = e^{ik \cdot r} u(r)$$

$$u(r + R_n) = u(r)$$

- 方程解的结果为电子只能存在于不同的能带区域，从内到外分别称为第一、第二、第三布里渊区。
- 可以笼统地将能带分为价带和导带，之间为禁带。禁带宽度不大于0eV时，为导体；大于0时，为半导体或绝缘体。
- 金刚石禁带宽度达 5.47eV，具有极强的绝缘能力
- 石墨能隙最窄为40meV，导体 各向异性



2. 碳的性质

碳的热学性质

■ 固体热容

热容量为单位大小的物体上升单位温度时所需的热量。

按照量子力学的观点，固体中的热容与固体中的晶格振动频率密切相关，它们之间的关系满足德拜函数：

$$C_V(T/T_D) = 9R \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{\xi^4 e^\xi}{(e^\xi - 1)^2} d\xi$$

$$T_D = \frac{\hbar \omega_m}{k}$$

T_D 称为德拜温度； ω_m 为晶格中存在的最大弹性波相速

德拜温度越高，表明固体中的弹性波速越大，在同样温度下，热容越低。



2. 碳的性质

碳的热学性质

■ 热膨胀系数

温度变化引起的体积变化率，满足格临爱森定律：

$$\alpha = \frac{\gamma}{K_0} \frac{C_v}{V}$$

$$\gamma = - \frac{d \ln \omega}{d \ln V}$$

γ 称为格临爱森常数； K_0 为体弹性模量； C_v 为热容率

固体中晶格波的非谐作用，使得原子在振动时引起一定的相互斥力，从而引起热膨胀现象。

2. 碳的性质



碳的热学性质

■ 热导率

单位时间内通过单位截面传输的热能与温度梯度的比。

$$\kappa = \frac{1}{3} c_v \lambda v_0$$

c_v 为单位体积热容； λ 为自由程； v_0 为声子的速度
固体中的热导率主要由声子的平均自由程决定。

声子的平均自由程取决于两个因素：声子之间的相互碰撞，固体中缺陷对声子的散射。

低温下的固体具有高的热导率，因为参与热传导过程的声子数急剧减少，自由程增大。

新型碳材料



2. 碳的性质



碳的电磁性质

- 只有当固体内包含有具有固有磁矩的电子结构时才会引起顺磁化。
 - 具有饱和电子结构的固体，没有固有磁矩，是抗磁性的。
 - 杂质和缺陷一般具有未配对的电子，它们的自旋会贡献一定的顺磁性。
 - 载流子运动也会产生顺磁性。
- 金刚石和石墨都是饱和电子结构，结晶完美时都是抗磁的。
 - 石墨中杂质和缺陷，导体→顺磁
 - 金刚石不易掺杂，绝缘→抗磁

新型碳材料



2. 碳的性质

碳的光学性质

- 金刚石具有高的折射率，低的吸收系数，在红外和紫外光的大部分都具有极好的透过性能。
- 拉曼光谱是分析碳结构最有效的手段。
- 美国赖斯大学的科学家制造出了世界上最黑的材料。他们用碳纳米管织出了一片毯子，仅反射0.045%的光线，此前最黑的材料是伦敦科学家制造的一种镍磷合金，大约反射0.16%的光线。



新型碳材料

2. 碳的性质



碳的表面性质

- 摩擦磨损性
- 石墨材料与各种物质间的摩擦系数在0.3左右，金刚石具有的摩擦磨损性能，其摩擦系数仅0.07，帮广泛用做抛光、研磨材料。

2. 碳的性质



碳的表面性质

- 吸附性能
- 物理吸附 在高温低压下脱附，可逆。
- 化学吸附 发生化学作用，不可逆。
- 金刚石表面以及石墨C轴方向作为表面时，它们的悬挂键有强烈的极性，因此存在大的物理吸附能力。
- 引入不同的官能团，可能改善对不同物质的吸附能力。

2. 碳的性质



碳的表面性质

- 催化性能
- 非常大的比表面积，优良的耐热性
- 直接用为催化剂或作为催化剂载体

2. 碳的性质



碳的核物理性质

- 石墨是除重水外最好的慢化材料。
- 核裂变：中子的速度为 2×10^7 米/秒，
- 石墨也是良好的反射材料

中子散射截面大

吸收截面小

质量数低

单位体积内的原子密度高



3、传统碳材料

传统碳材料(Classic Carbons)

- 木炭, 竹炭(Charcoals)
 - 活性炭(Activated carbons)
 - 炭黑(Carbon blacks)
 - 焦炭(Coke)
 - 天然石墨 (Natural graphite)
 - 金刚石(Diamond)
 - 石墨电极, 炭刷
 - 炭棒, 铅笔

新型碳材料(New Carbons)

- 纳米碳材料(Nano carbons)
 - 富勒烯(Fullerenes)
 - 碳纳米管(Carbon nanotubes)
 - 纳米金刚石(Nanodiamond)
 - 石墨烯(Graphene)
 - 碳纤维(carbon fibers)
 - 石墨层间化合物(Graphite Intercalation compounds)
 - 柔性石墨(Flexible graphite)
 - 核石墨 (Nuclear graphite)
 - 多孔炭(Porous carbons)
 - 储能用炭材料
 - 玻璃炭 (Glass-like carbons)

3、传统碳材料



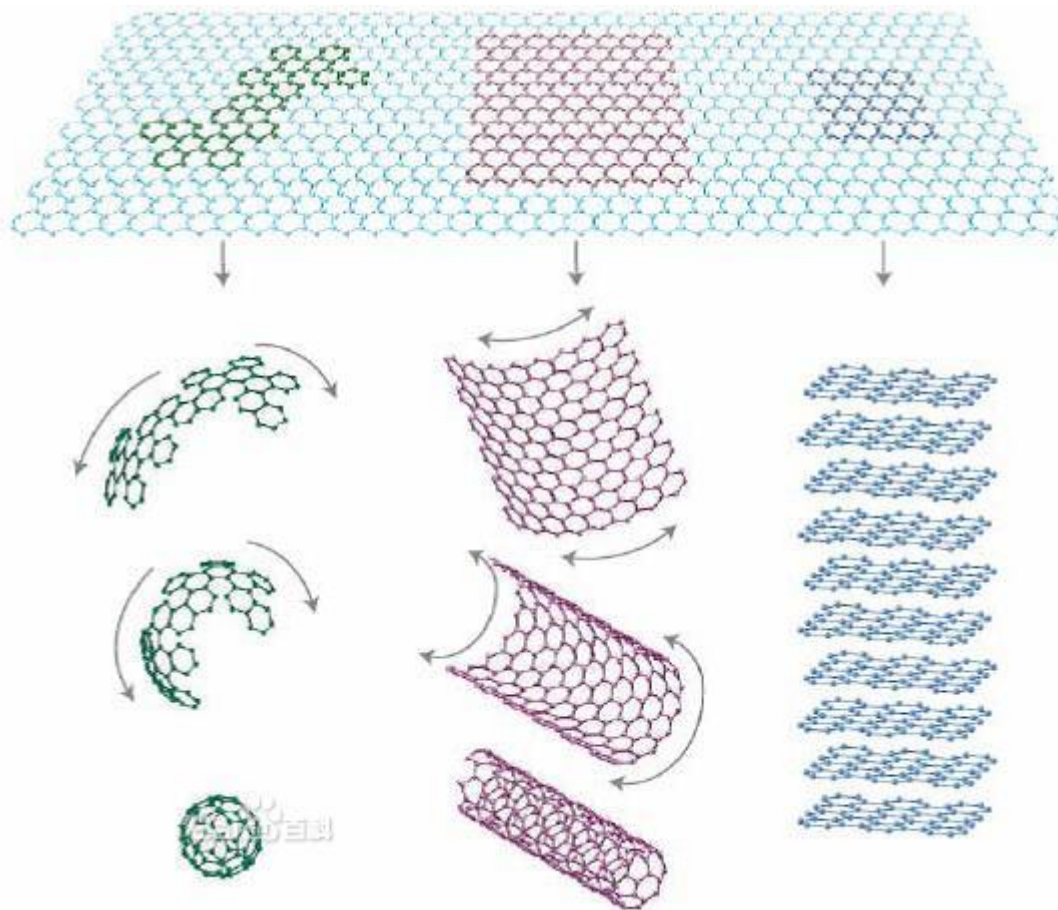
阶段	年份	碳材料的发展	
I	~ 1960	人造石墨 活性炭 炭黑 传统碳材料	大规模制造 以千克或以吨计
II	1960 ~ 1985	碳纤维 玻璃碳 热解碳 高密度各向同性石墨 碳复合材料 新型碳材料	产生很多新的应用 大部分是以克计量
III	1985 ~	富勒烯 碳纳米管 纳米碳材料	尺度达到纳米量级 以毫克计



石墨烯

- 1、石墨烯的简介
- 2、石墨烯的特性
- 3、石墨烯的制备方法
- 4、石墨烯的表征
- 5、石墨烯的应用前景

1、简介



石墨烯可看作是所有维数碳质材料的基本构建模块，它可以被包成0D的富勒烯，卷成1D的碳纳米管或堆叠成3D的石墨。



2、特性

最薄最轻

厚0.335nm，比表面积为2630m²/g

载流子迁移率最高

室温下为20万cm²/Vs（硅的100倍）

电阻率最低

约为10⁻⁶Ω·cm（比铜和银更低）

强度最大最坚硬

破坏强度：42N/m（结构钢的200倍）

导热率最高

3000~5000W/mK（硅的50倍）

3、制备方法

石墨烯制备方法

1

机械剥离
法

2

化学气相
沉积法

3

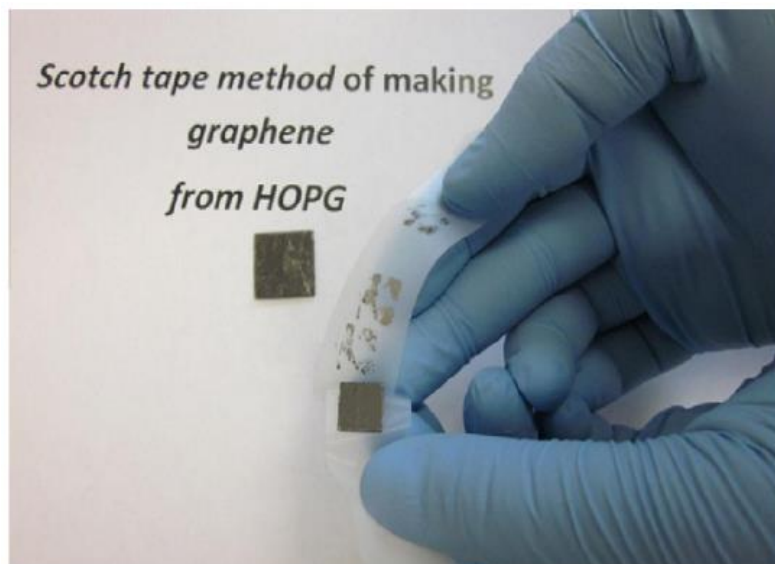
SiC热分
解法

4

氧化石墨
烯还原法

3、制备方法

3.1 机械剥离法



可获得数十~数百 μm 见方的石墨烯

优缺点



- ▶ 可获得高品质石墨烯
- ▶ 成本低, 任何人都能制作



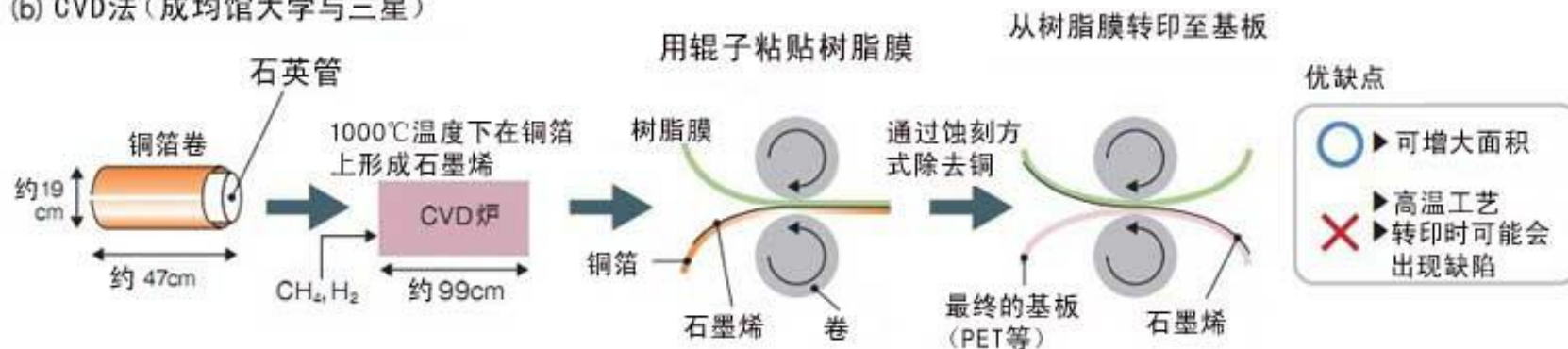
- ▶ 大小只能靠运气
- ▶ 不适合量产

机械剥离法, 是一种反复在石墨上粘贴并揭下粘合胶带来制备石墨烯的方法, 缺点是很难控制所获得的石墨烯片的大小及层数。而且只能勉强获得数mm见方的石墨烯片。其优点是, 可以获得采用其他方法时无法实现的极高品质石墨烯片。还有人指出, “正是因为机械剥离法的出现才使石墨烯的分离研究在短时间内取得了进展”。

3、制备方法

3.2 化学气相沉积法

(b) CVD法 (成均馆大学与三星)



另外，制造大面积石墨烯膜也已成为可能。采用的方法是化学气相沉积法。这是在真空容器中将甲烷等碳源加热至1000℃左右使其分解，然后在Ni及Cu等金属箔上形成石墨烯膜的技术。2010年6月韩国成均馆大学与三星电子等宣布，开发出了可制备30英寸单层石墨烯膜的制造工艺以及采用这种石墨烯膜的触摸面板，这一消息让石墨烯研究人员及技术人员感到十分吃惊。不过，在1000℃高温下采用的工艺只能以分批处理的方式推进，这是该制造工艺的瓶颈。而且这种工艺还存在反复转印的过程中容易混入缺陷及杂质的问题。

3、制备方法

3.3 SiC热分解法

(c) SiC热分解法 (NTT物性科学基础研究所等)



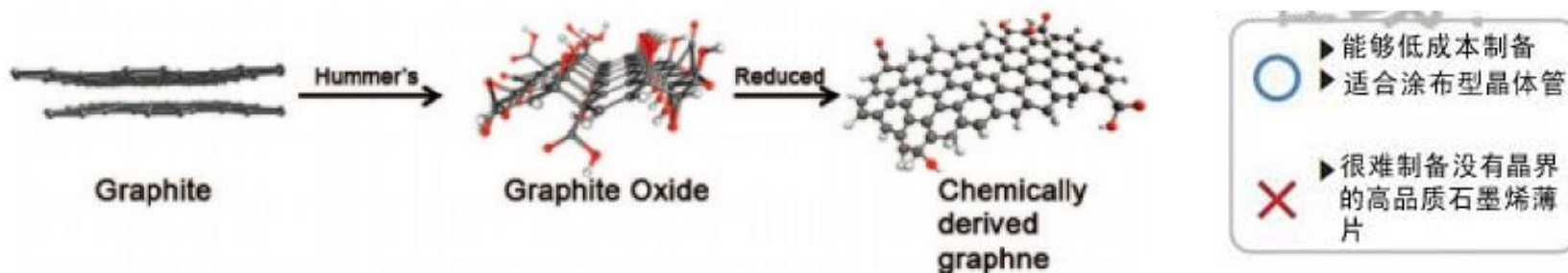
优缺点

- ▶可增大面积
- ▶高温工艺
- ▶不易进行层控制
- ▶SiC基板价格昂贵
- ▶很难从SiC基板转印

SiC 基板的热分解法是，将SiC 基板加热至1300℃左右后除去表面的Si，剩余的C自发性重新组合形成石墨烯片的工艺。IBM 公司2010 年1 月将原来的机械剥离法改为这种方法制作了石墨烯场效应管。其优点是“不会受原来SiC基板上存在的若干凹凸的影响，可像从上面铺设地毯一样形成石墨烯片”。而其存在的课题是，需要非常高的处理温度，石墨烯片的尺寸不易达到数 μm 见方以上，而且很难转印至其他基板，只能使用昂贵的SiC 基板。

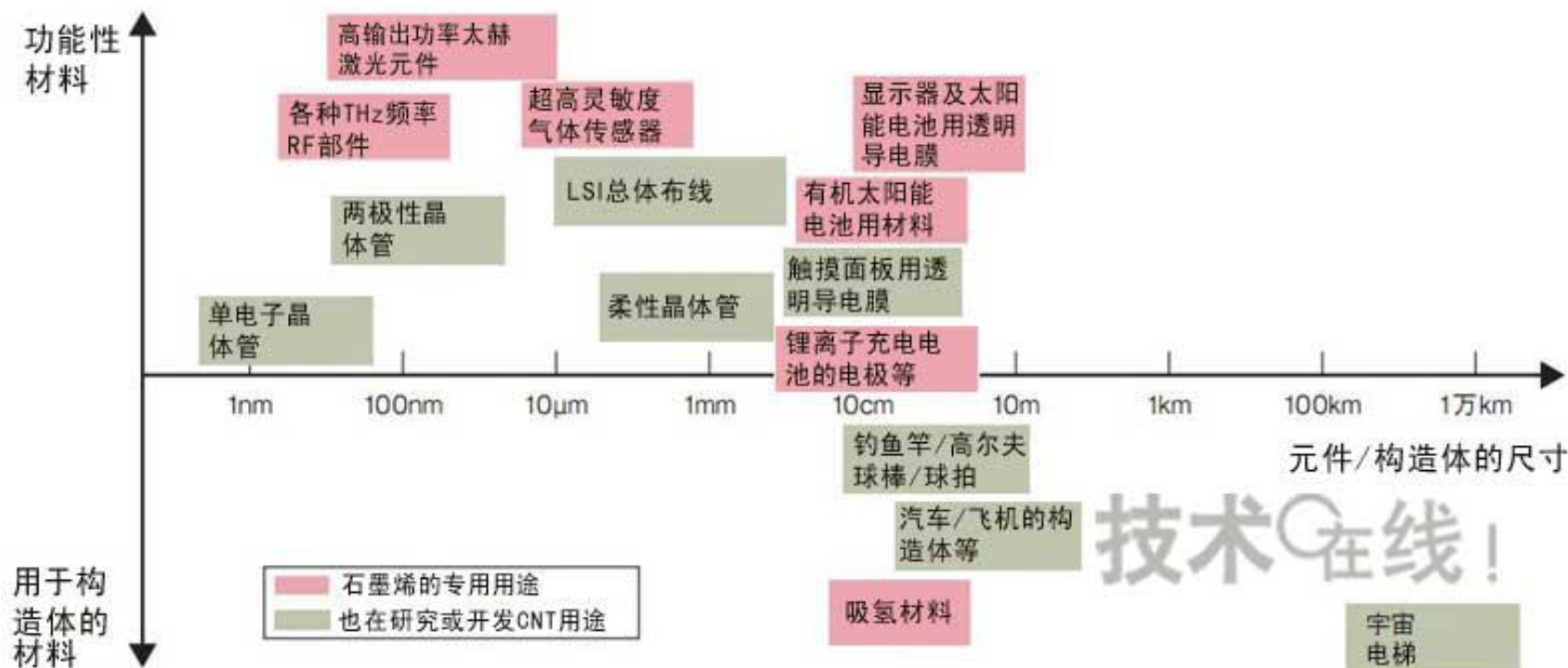
3、制备方法

3.4 氧化石墨烯还原法



第4种制作工艺是三菱气体化学2000年开发的氧化石墨烯法。这种方法首先使石墨粉氧化，然后放入溶液内溶化，在基板上涂上薄薄的一层后再使其还原。目前，这种方法用于制作大面积透明导电膜以及采用涂布工艺制作的薄膜晶体管。尽管该工艺的温度较低而且方法简单，但由于采用折叠多个数十nm见方断片的构造，而且不能完全还原，因此存在的课题是很难确保充分的导电性及透明性。

5、应用前景



许多研究机构及厂商已开始以具备多项穿透特性的单层石墨烯为研究对象，研发新一代器件的实用化，其应用领域从原子尺寸扩大到宇宙。



石墨烯的功能化修饰



一、石墨烯材料的制备

1、机械剥离法

通过机械力从新鲜石墨晶体的表面剥离石墨烯片层。

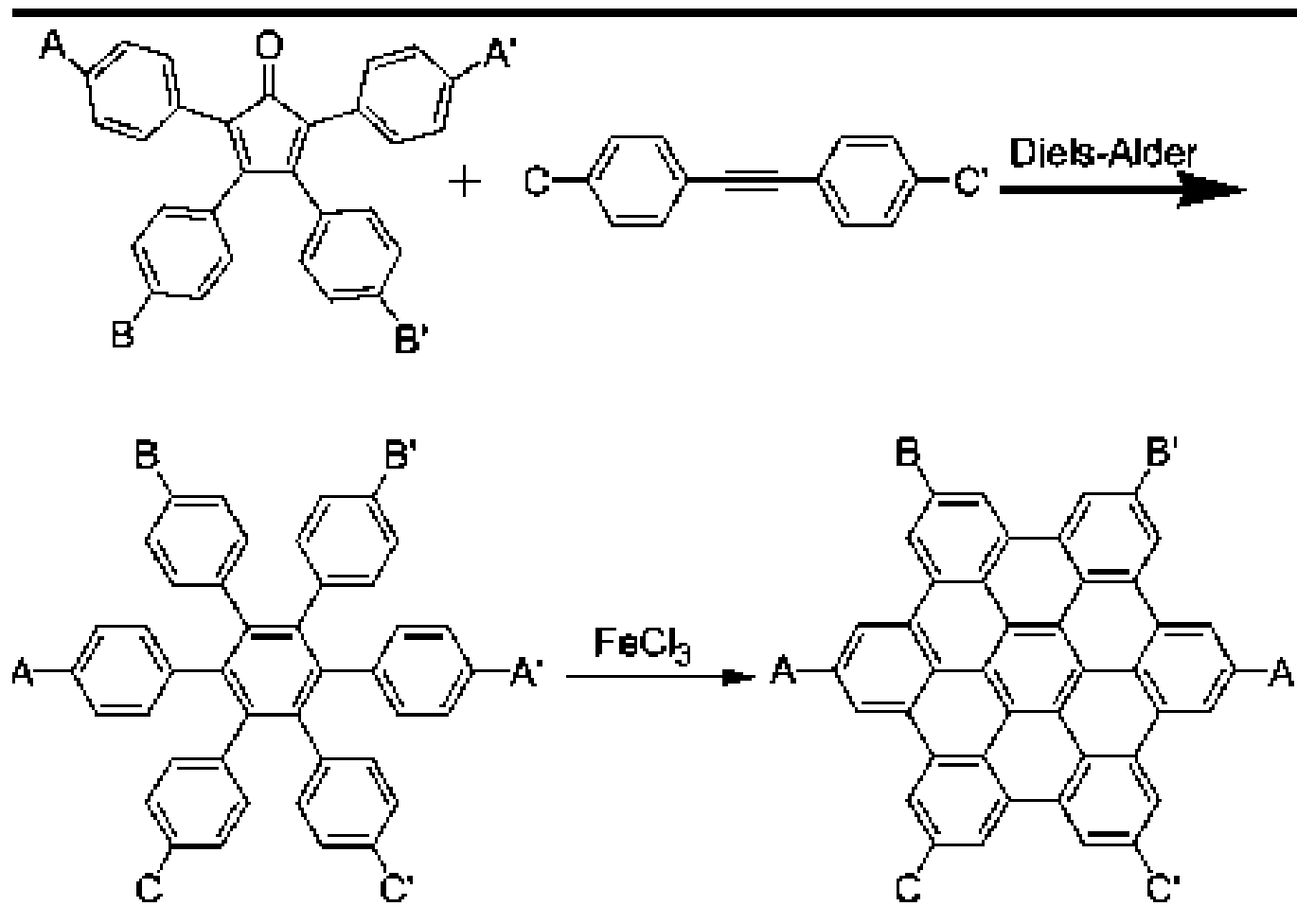
2、加热SiC法

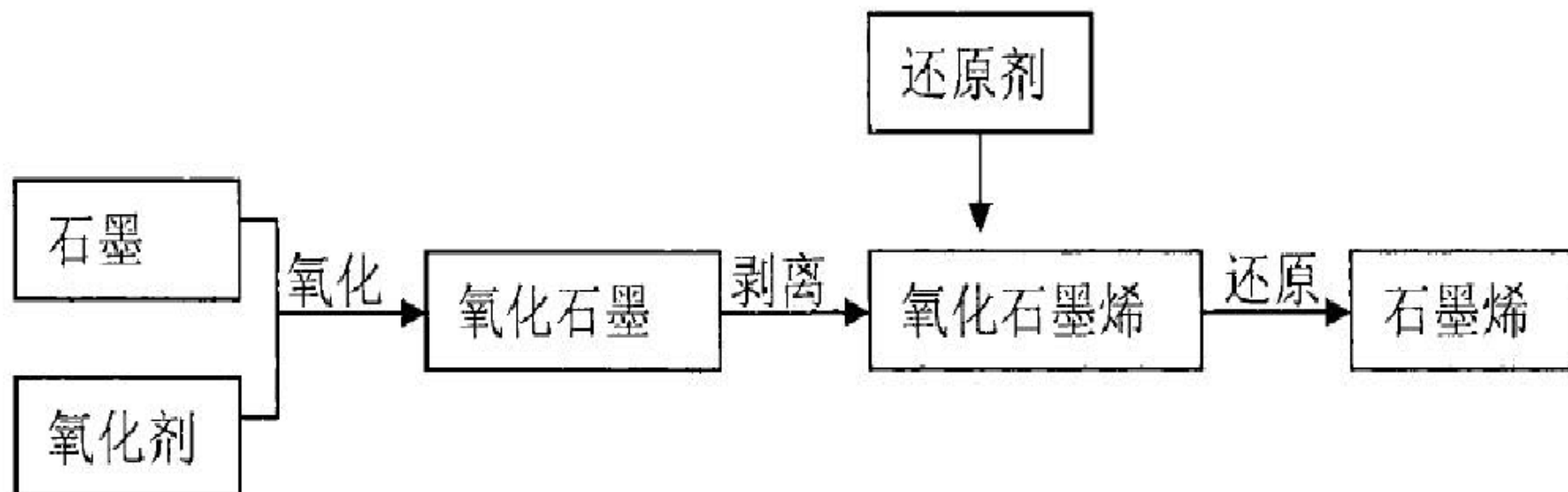
通过加热单晶SiC脱除Si，在单晶(0001)面上分解出石墨烯片层。Berger等人已经能可控地制备出单层，或是多层石墨烯。据预测这种方法很可能是未来大量制备石墨烯的主要方法之一。

3、热膨胀法

4、化学法

4、化学法







二、石墨烯的功能化修饰

1. 石墨烯的共价键修饰

- (1) 氧化石墨烯
- (2) 金属及其化合物
- (3) 无机非金属元素修饰
- (4) 有机小分子
- (5) 有机大分子

2. 石墨烯的非共价键修饰

- (1) 静电相互作用
- (2) π - π 相互作用



1. 石墨烯的共价键修饰

对石墨烯直接进行的功能化修饰比较困难，目前的研究主要围绕石墨烯的衍生物——氧化石墨烯（GO）来开展，依据所修饰的分子属性可分为

- (1) 金属及其化合物
- (2) 无机小分子
- (3) 有机小分子基
- (4) 有机大分子（聚合物）的修饰等

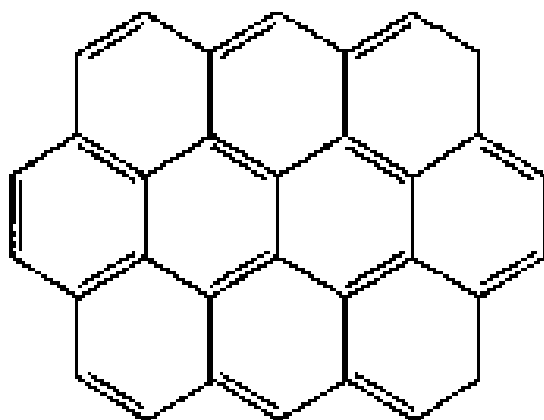


氧化石墨烯 (graphene oxide, GO)

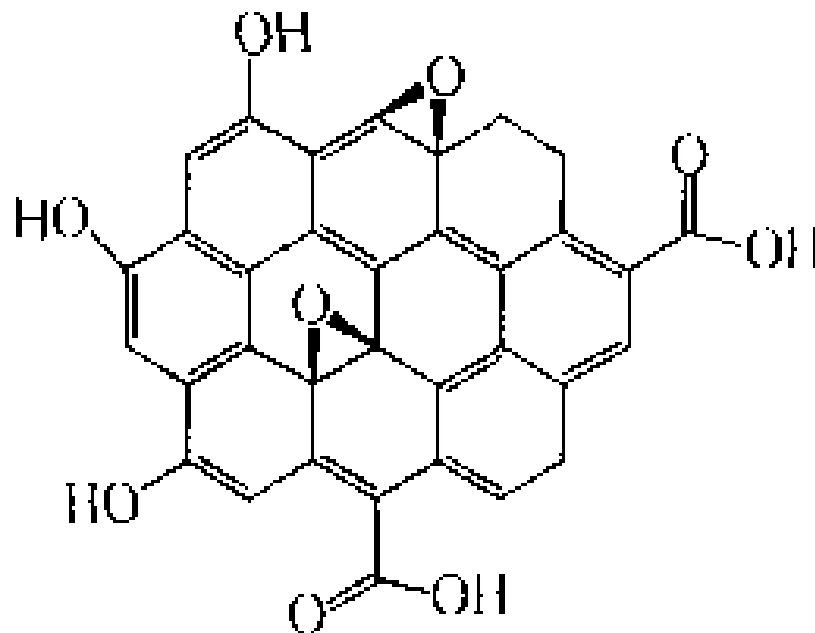
GO是石墨烯衍生物，与石墨烯结构很相似，不同的是 GO表面引入了丰富的 -OH 、 -O- 、 C=O 等含氧基团，边缘引入了 -COOH 基团。

GO 表面的这些官能团有利于对其通过共价键进行功能化修饰。

氧化石墨烯 (graphene oxide, GO)



石墨烯



氧化石墨烯

石墨烯和 GO 的结构示意图



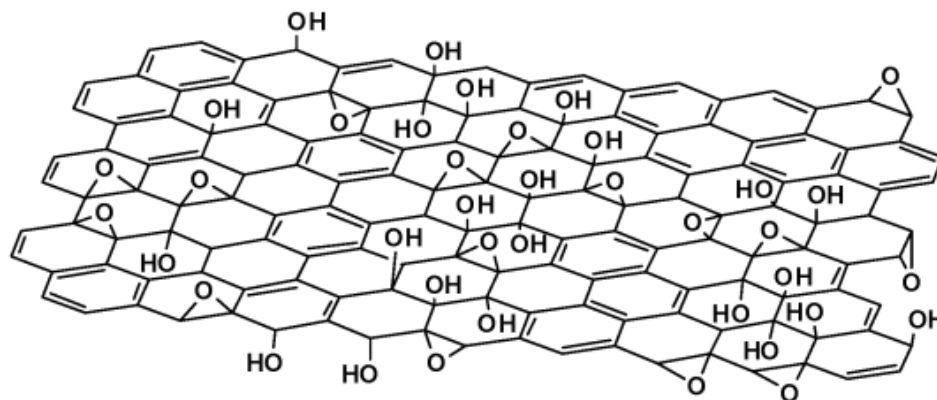
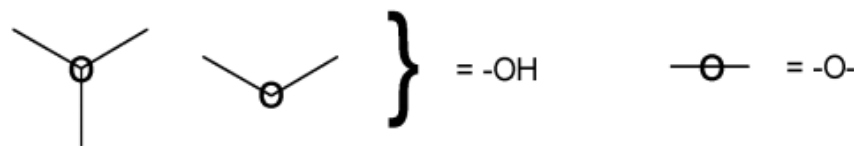
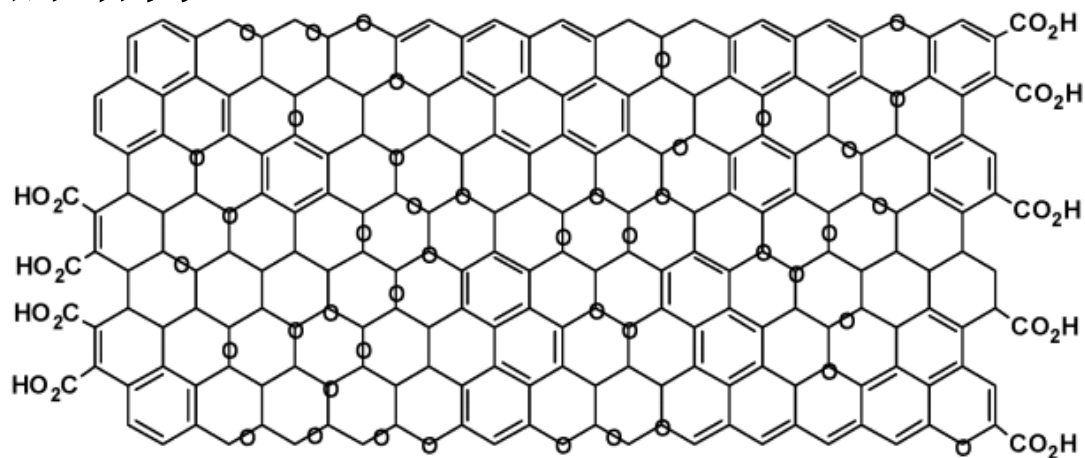
氧化石墨烯的制备

(1) KClO_3 + 发烟硝酸 (1859)

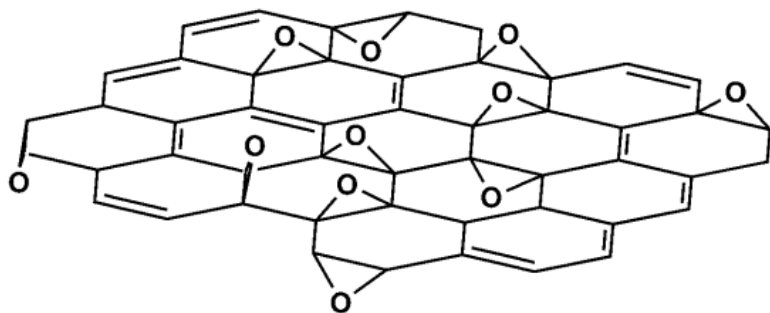
(2) KClO_3 + 浓硫酸 + 发烟硝酸

(3) KMnO_4 + 浓硫酸

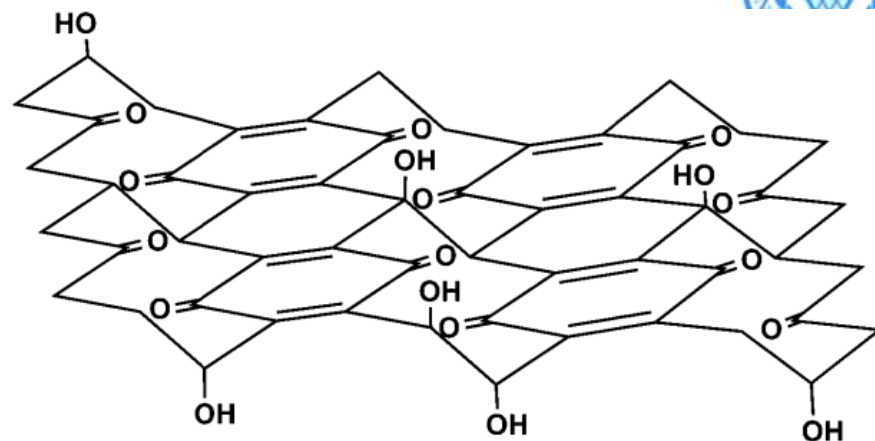
氧化石墨烯的结构



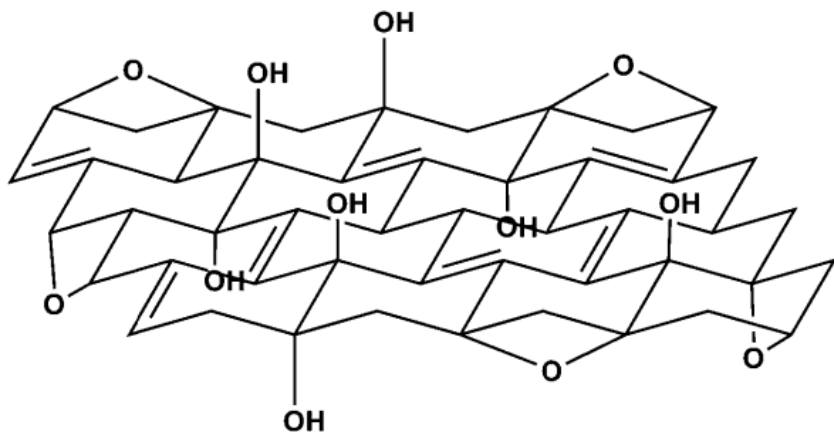
氧化石墨烯的结构



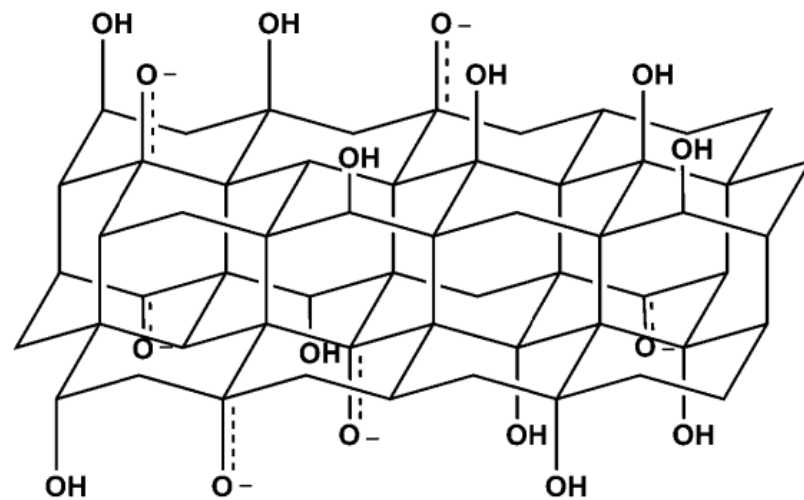
Hofmann



Scholz-Boehm

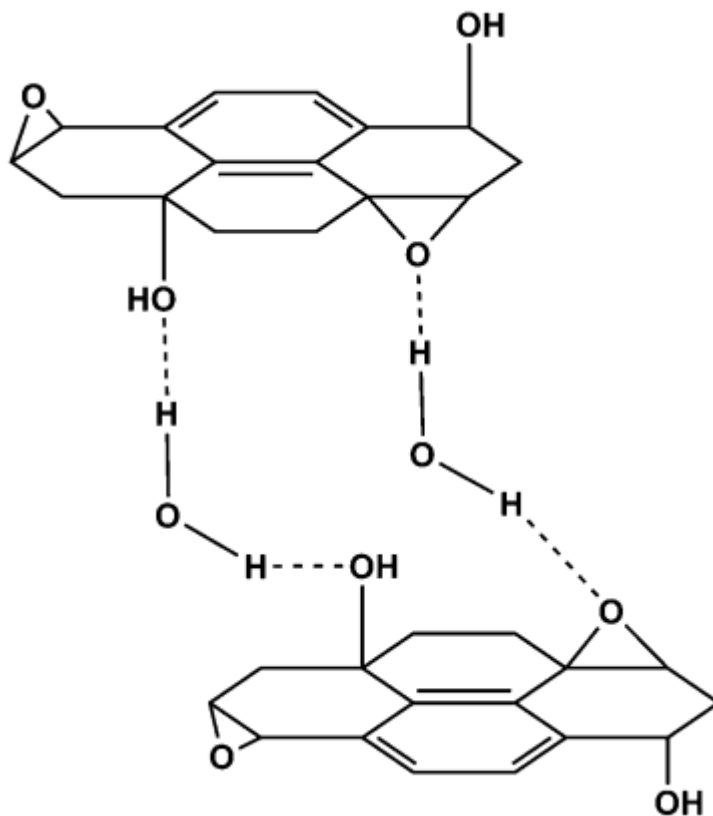


Ruess

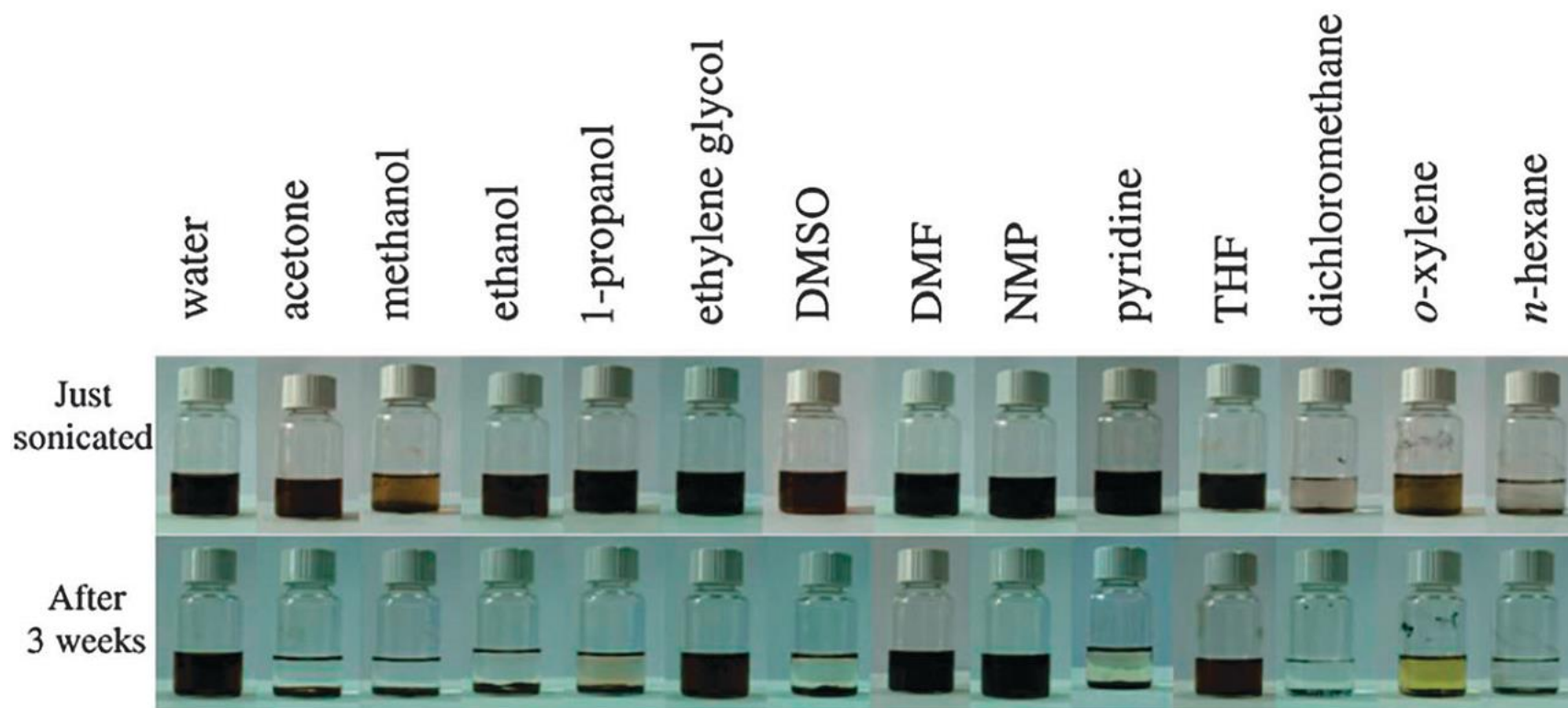


Nakajima-Matsuo

氧化石墨烯的结构



氧化石墨烯的性质





氧化石墨烯的修饰

- (1) 还原
- (2) 金属及其化合物
- (3) 无机非金属元素修饰
- (4) 有机小分子
- (5) 有机大分子



1.氧化石墨烯的还原

还原条件的选择:

还原性气体: 氢气、氨气;

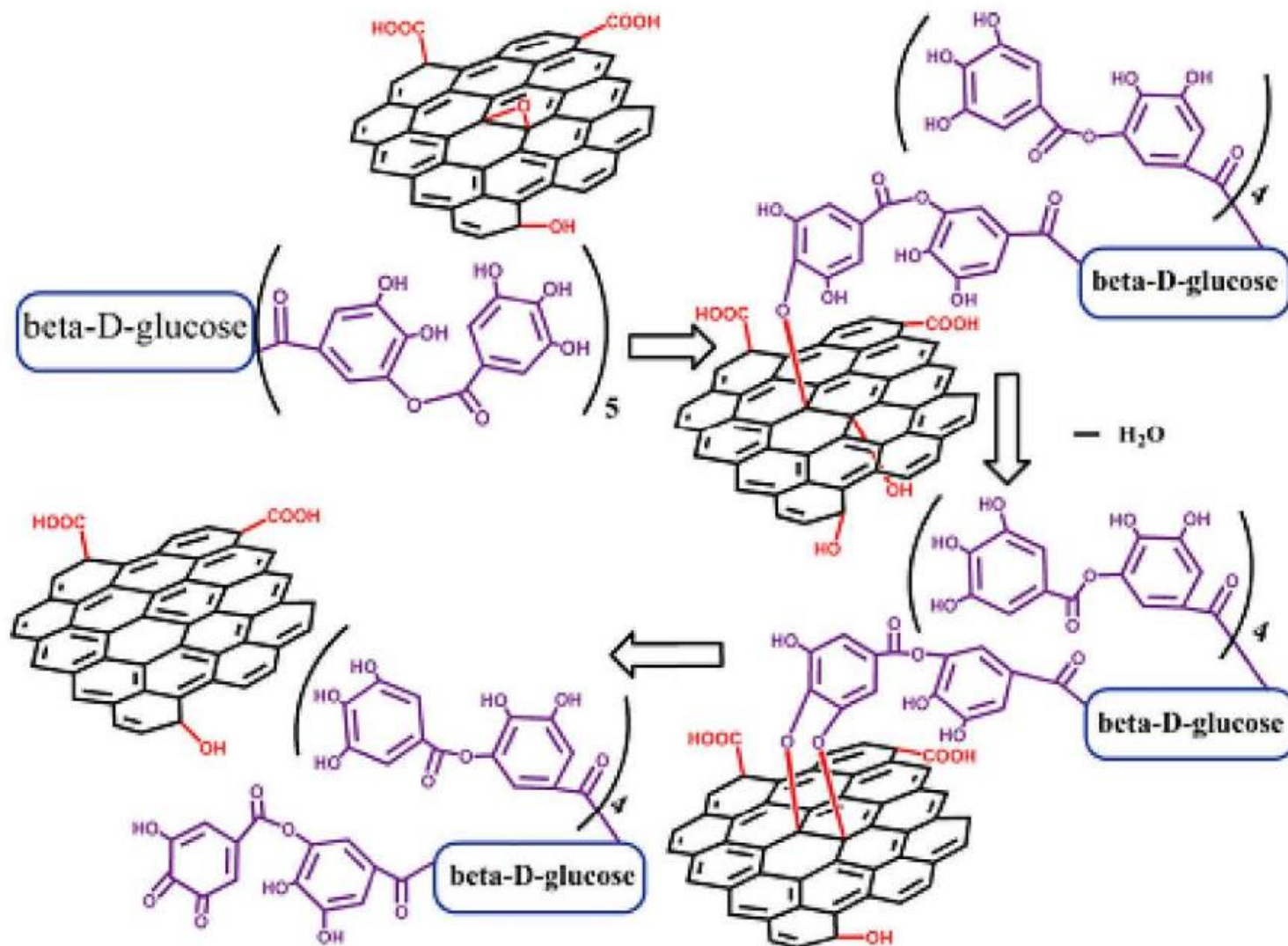
无机还原剂: 硼氢化钠、氢氧化钾、氧化钠、氢碘酸;

酚类还原剂: 维生素C、对苯二酚、茶多酚;

肼类还原剂: 水合肼、二甲基肼、苯肼;

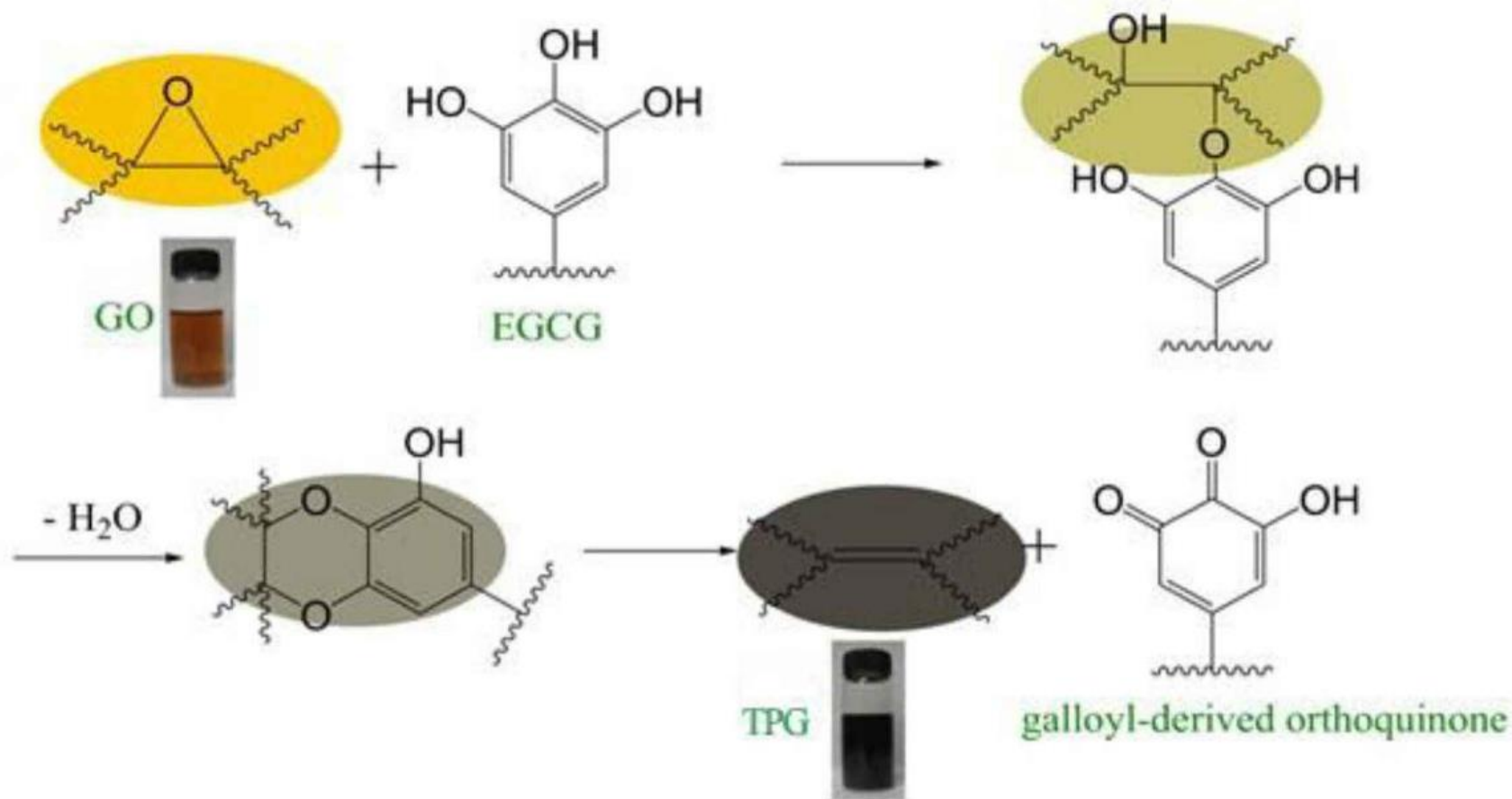
真空热还原

1.氧化石墨烯的还原



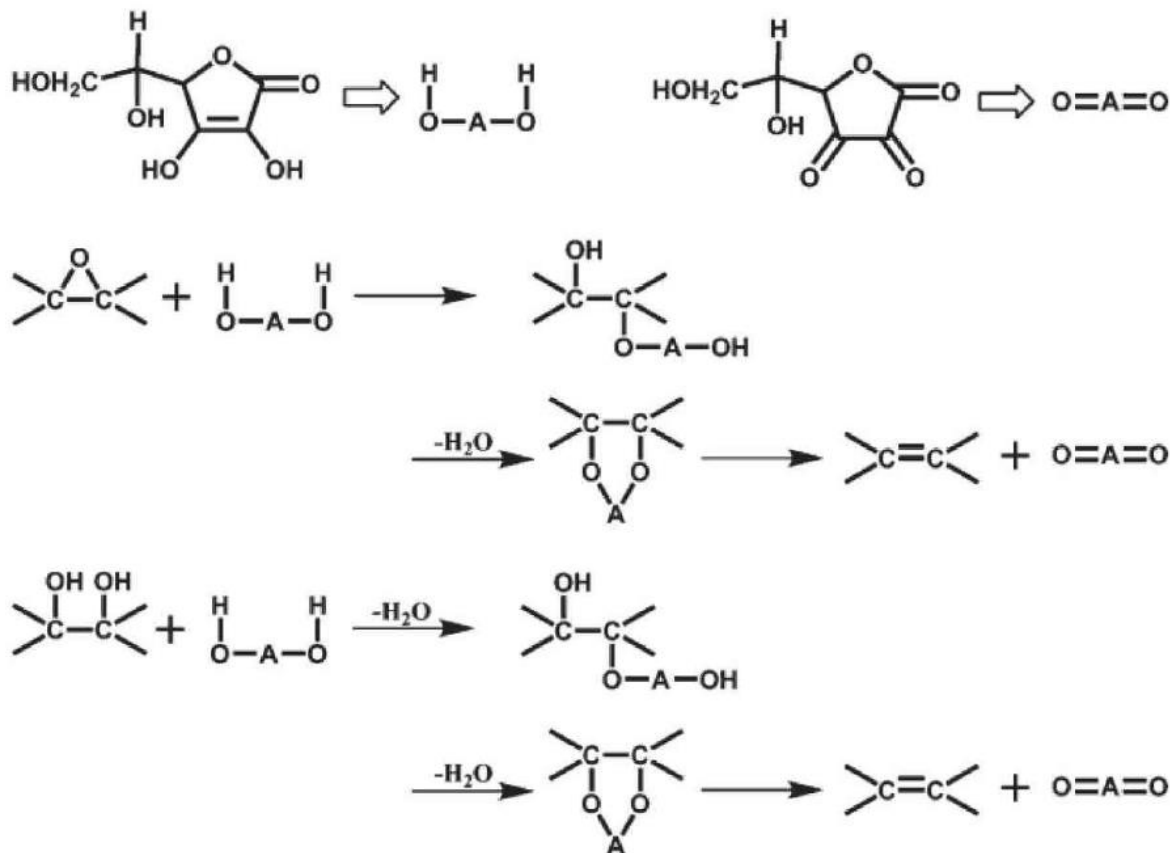
单宁酸还原GO的可能机理图

1.氧化石墨烯的还原



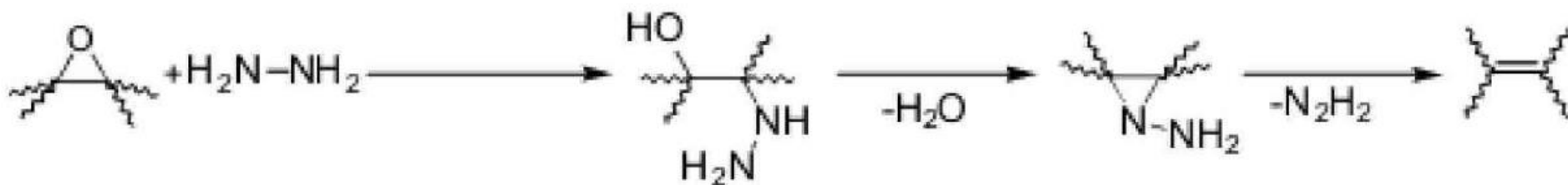
EGCG还原GO的可能机理图
EGCG为茶多酚的主要结构

1.氧化石墨烯的还原



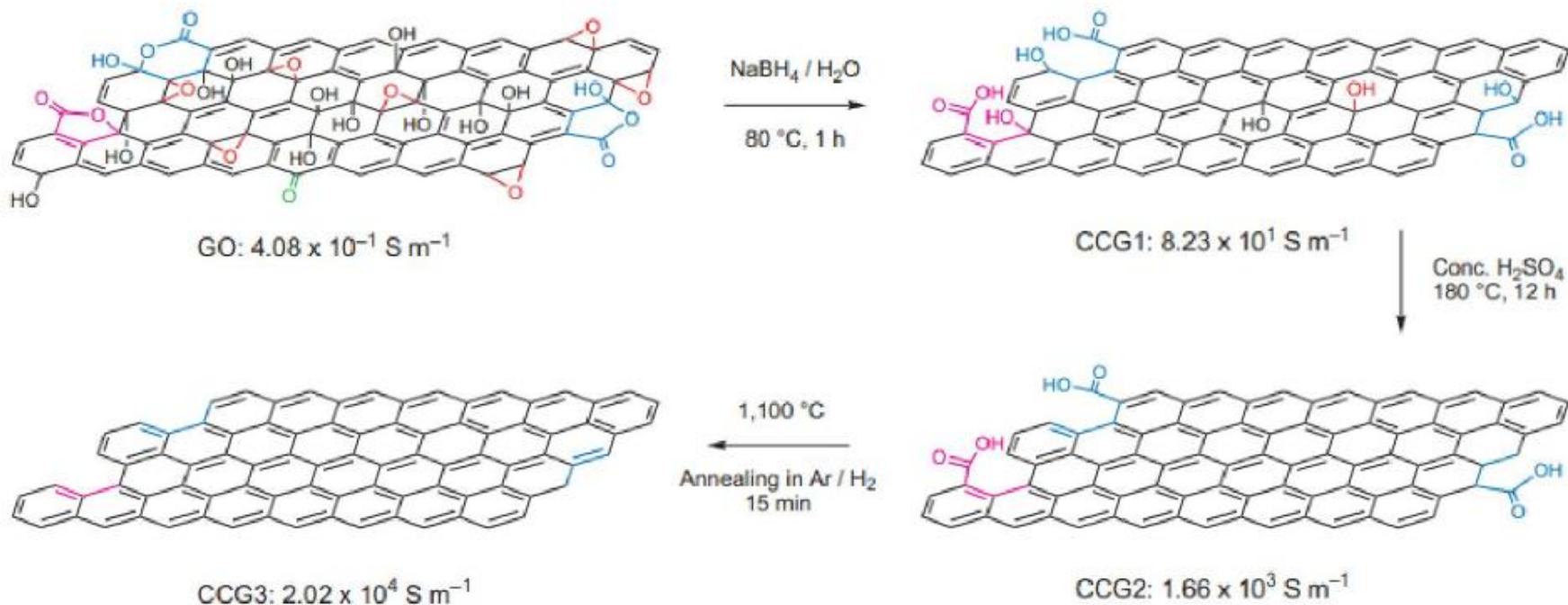
维生素C还原GO的可能机理图

1.氧化石墨烯的还原



肼还原GO的可能机理图

1.氧化石墨烯的还原



氧化石墨烯的多步还原过程



(1) 石墨烯 — 金属复合

自然状态下的石墨烯易发生团聚现象，但可通过适当的方法将石墨烯与金属纳米粒子组合成复合材料。

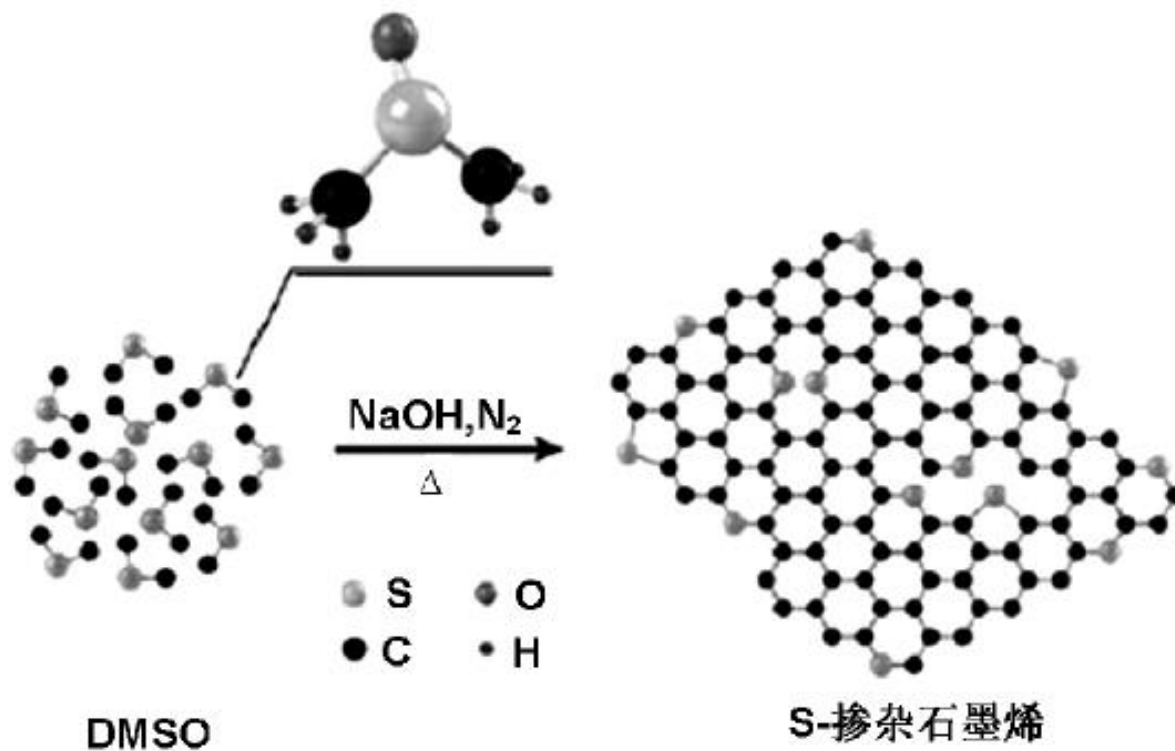
优点：

纳米粒子可以有效阻止石墨烯片层间的团聚，而且可以维持其优异的物理、化学性能。

作为填料，这些金属纳米粒子更可以改善甚至增强石墨烯—金属纳米粒子复合材料的性能。

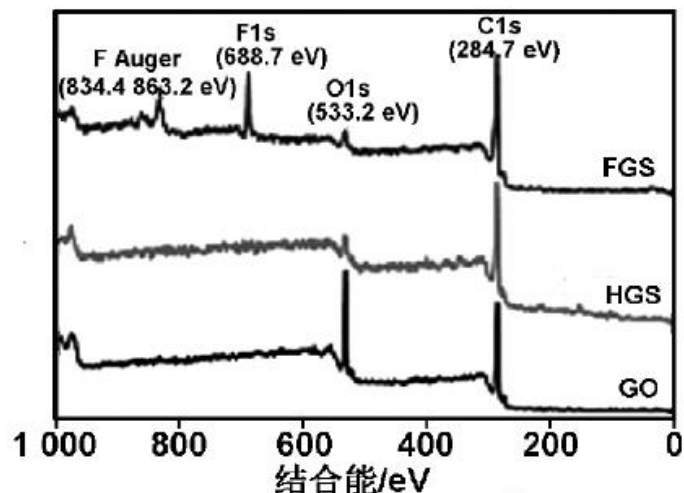
制备方法：电沉积、化学还原

(2) 无机非金属元素修饰

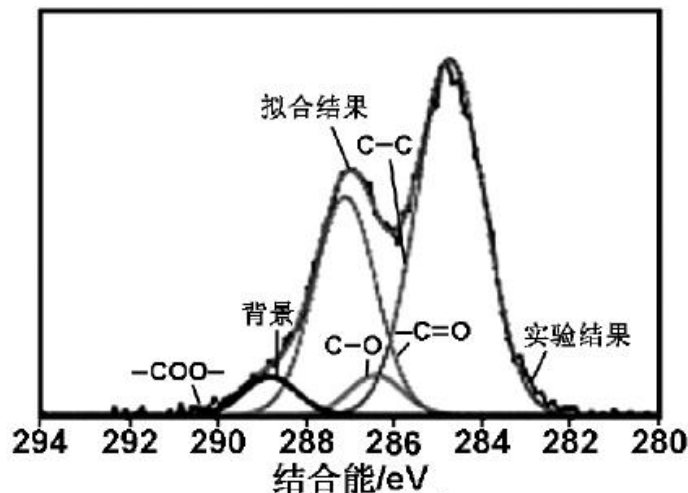


S/N掺杂石墨烯制备示意图

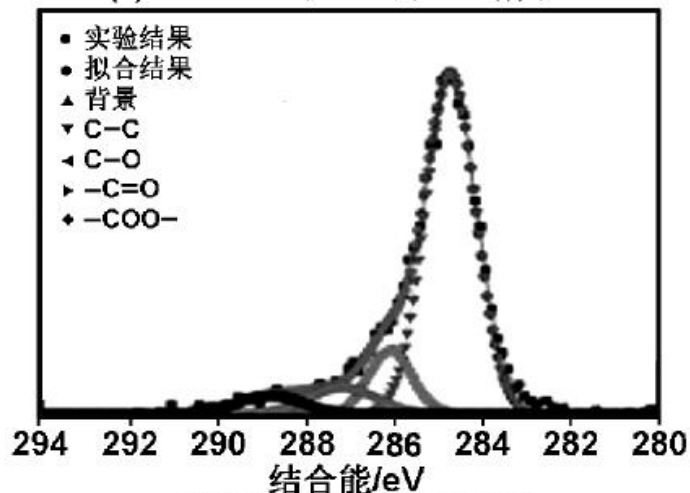
(2) 无机非金属元素修饰



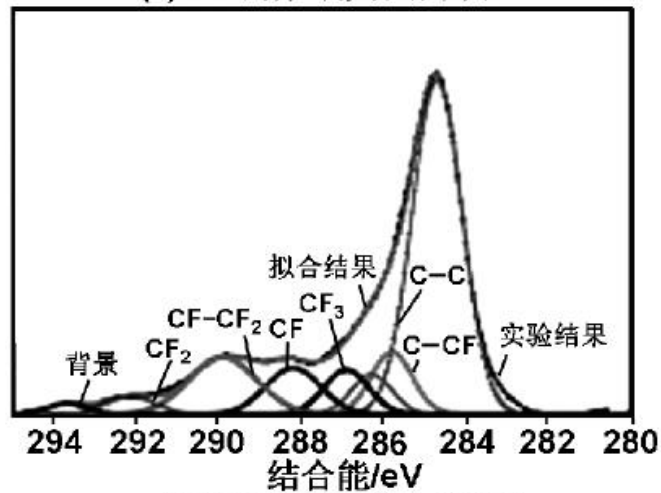
(a) GO、HGS和FGS的XPS谱图



(b) GO 的分峰拟合结果图



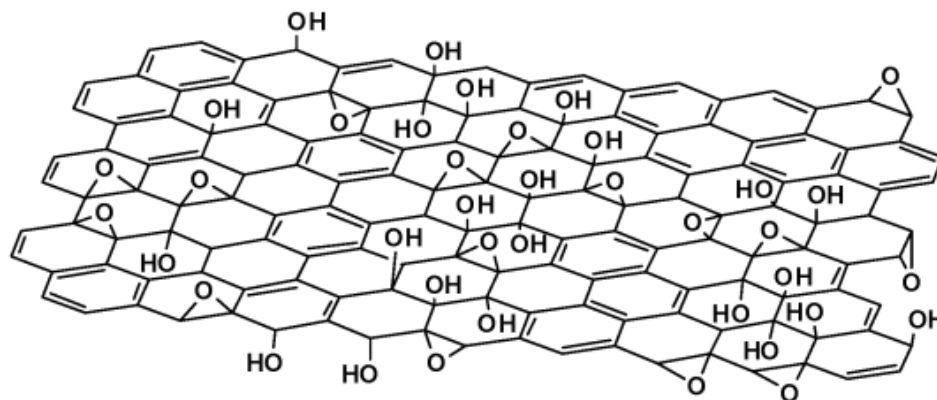
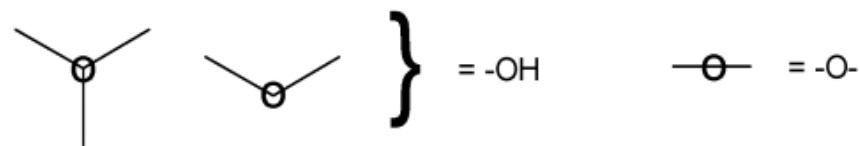
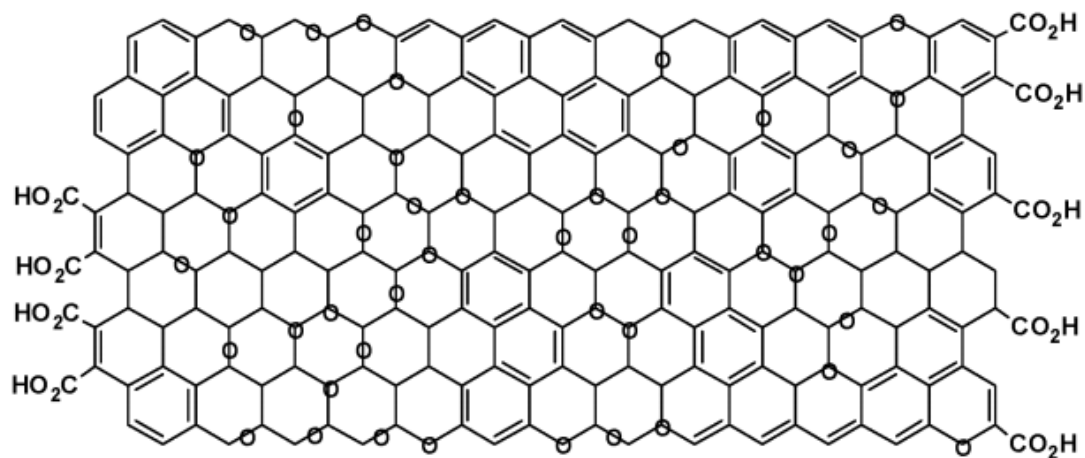
(c) HGS的分峰拟合结果图



(d) FGS的分峰拟合结果图

GO,HGS和FGS的XPS谱图; GO,HGS和FGS的分峰拟合结果图

石墨烯的共价键修饰





石墨烯的共价键修饰

氧化石墨烯常见的官能团：

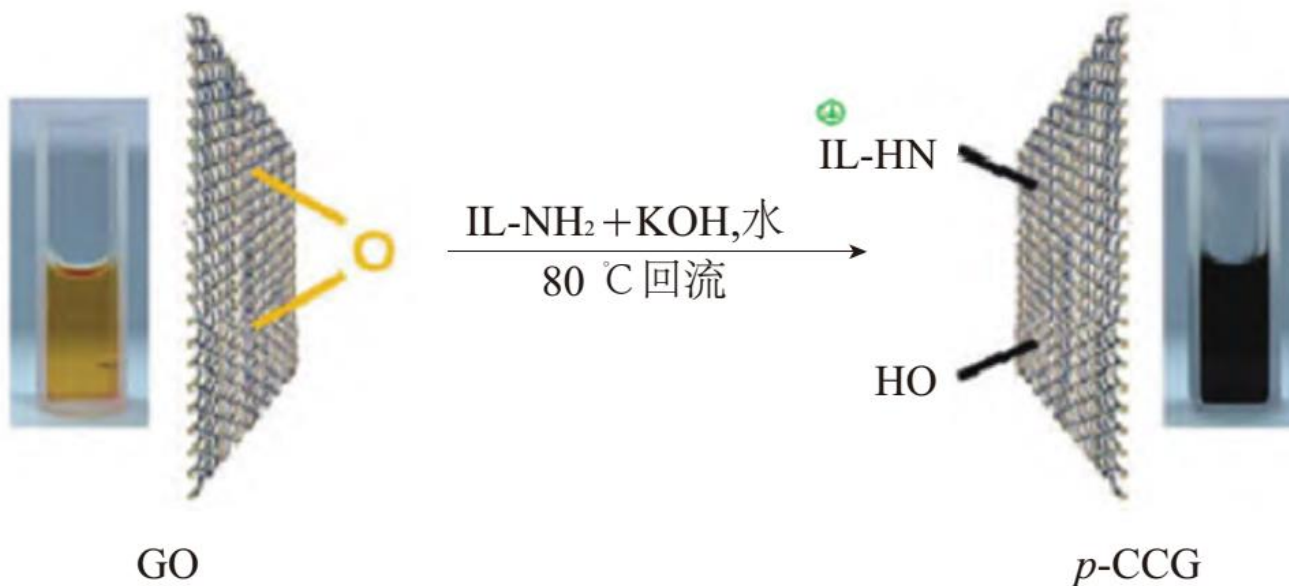
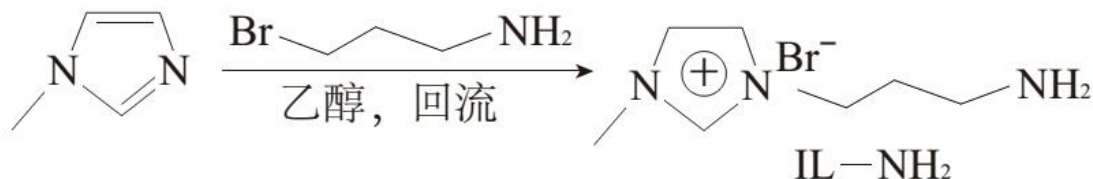
环氧

羟基

羧基

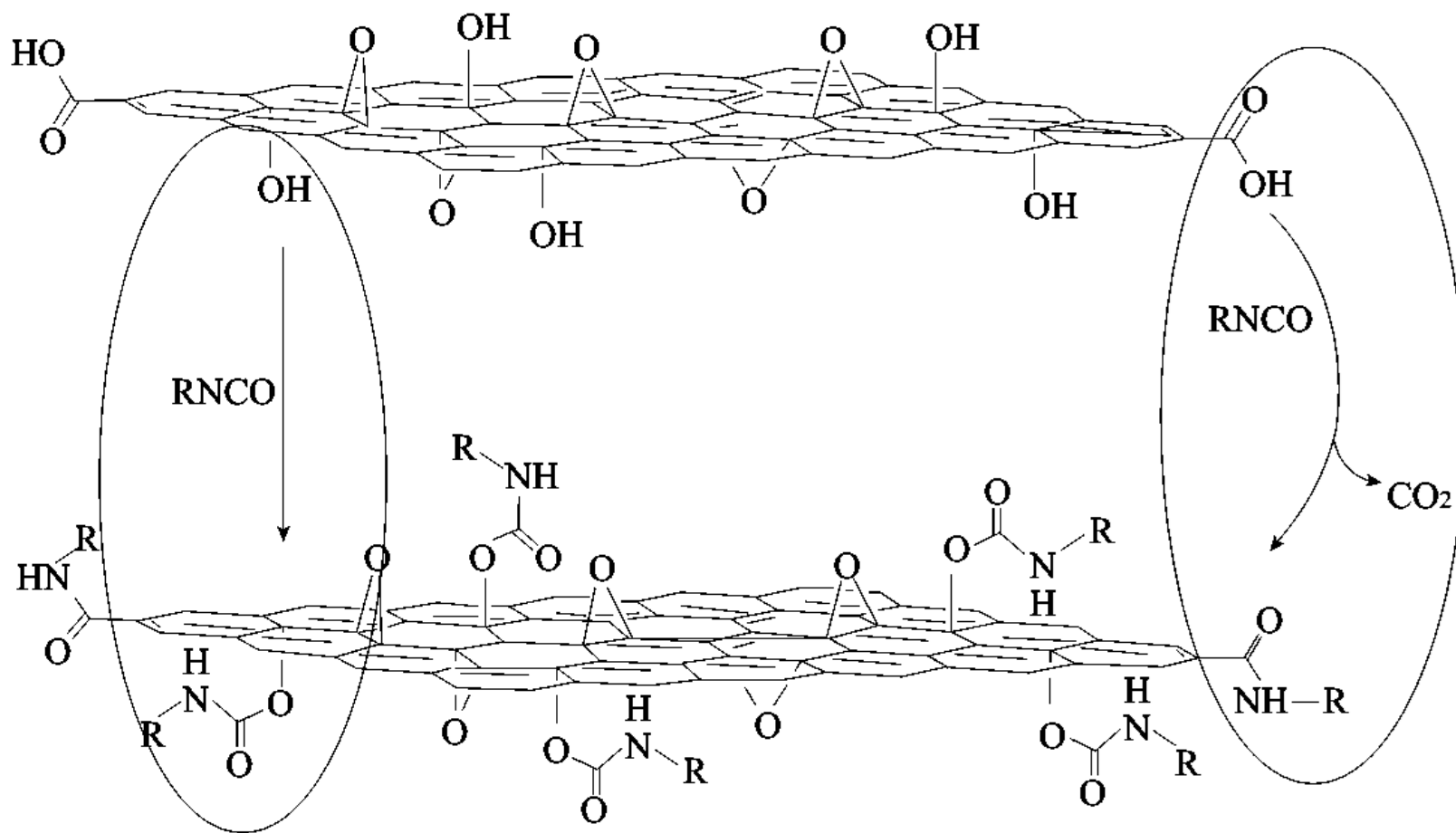
根据不同官能团的特性选择适当的修饰方法。

(3) 有机小分子



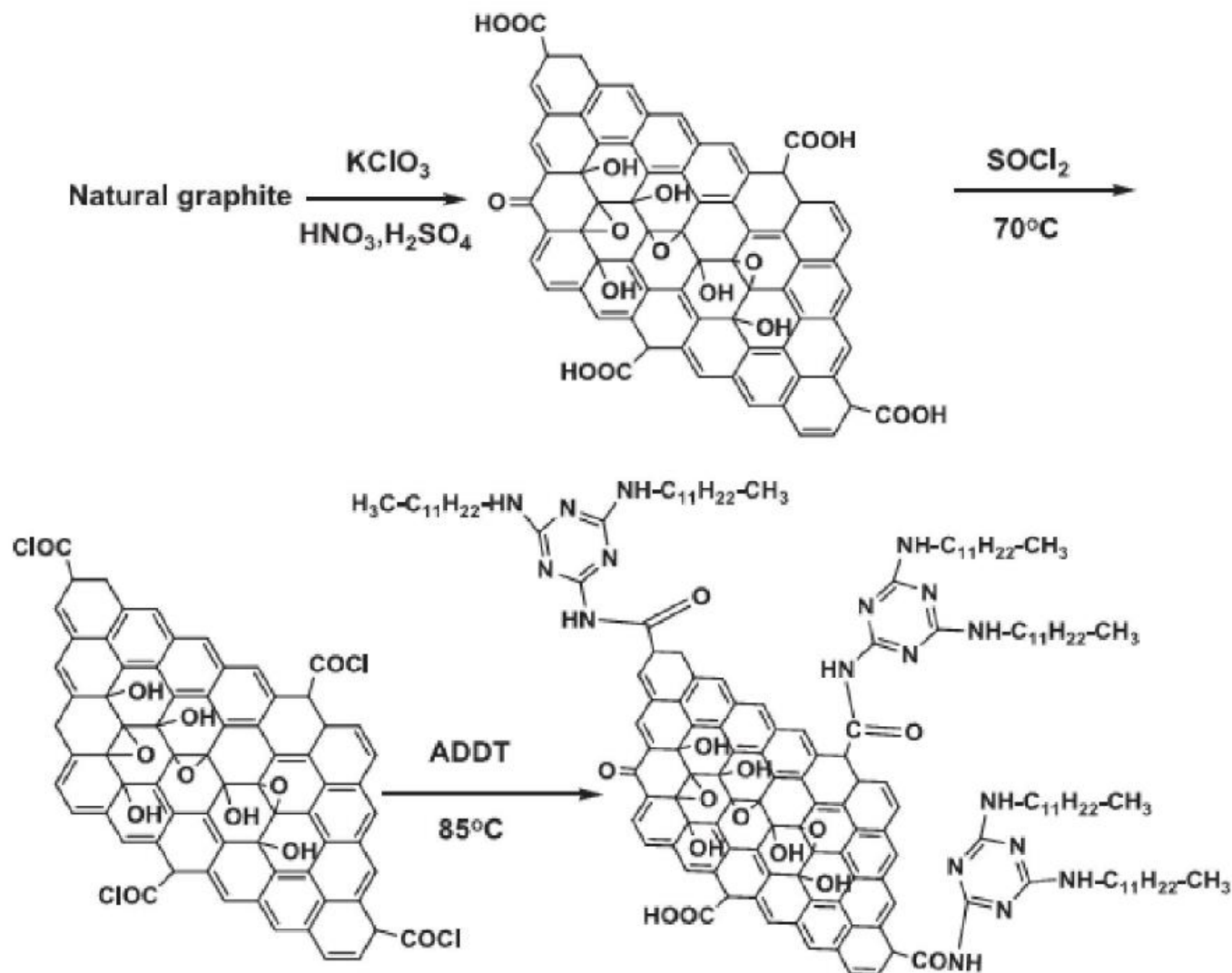
功能化的石墨烯溶解性提高，能较好分散在水、DMF（*N,N*-二甲基甲酰胺）和 DMSO（二甲基亚砷）中（这是因为石墨烯片层间的离子液体阻碍了片层堆积的缘故）。功能化石墨烯分散液能稳定储存90天以上，并且可用于制备功能性复合材料。

(3) 有机小分子

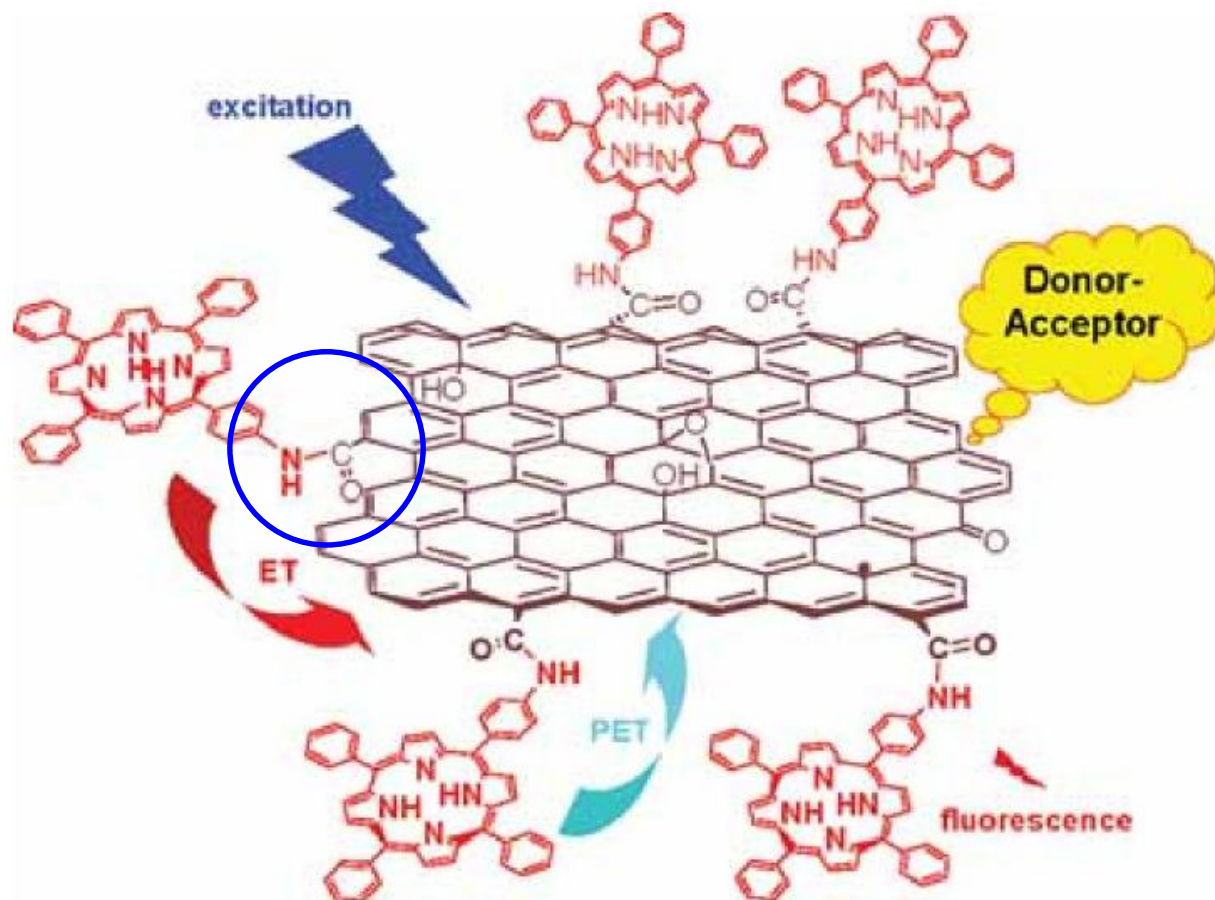


异氰酸酯改性石墨烯反应机理

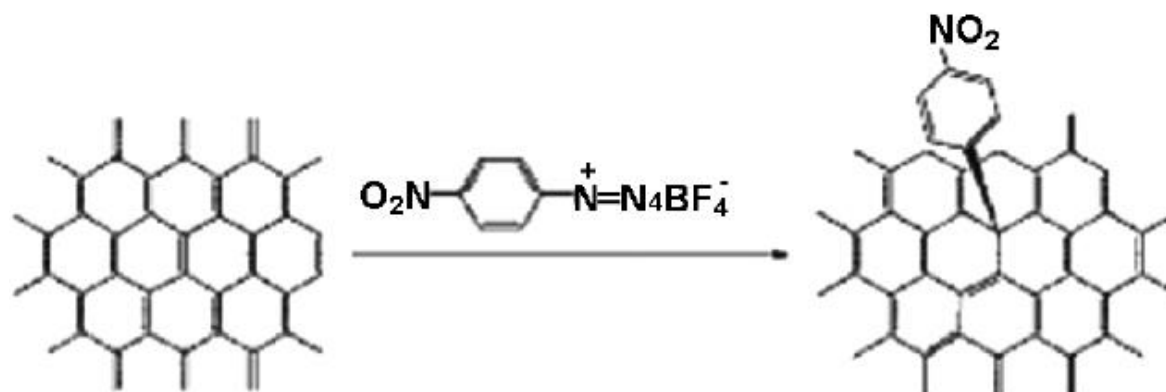
(3) 有机小分子



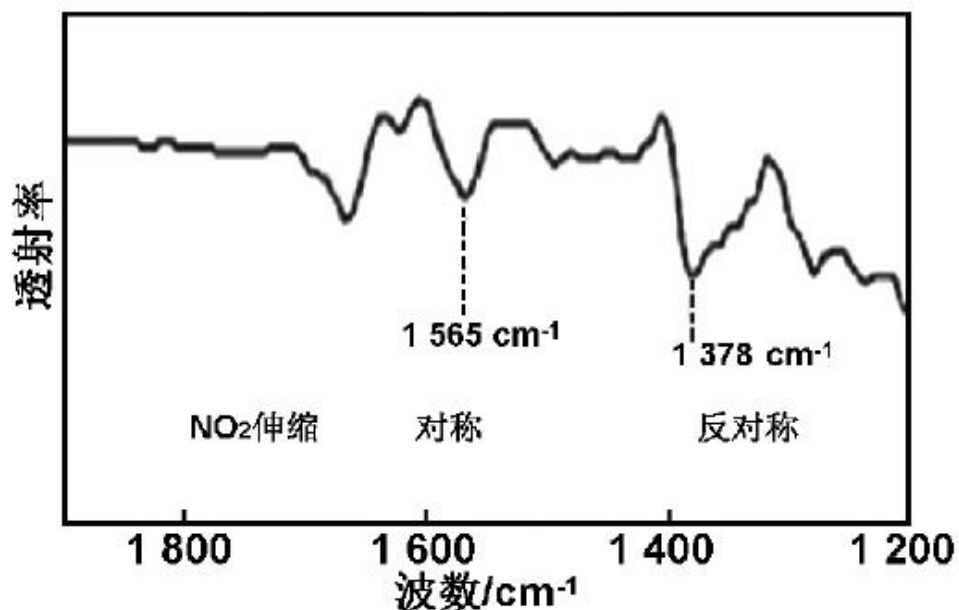
(3) 有机小分子



(3) 有机小分子

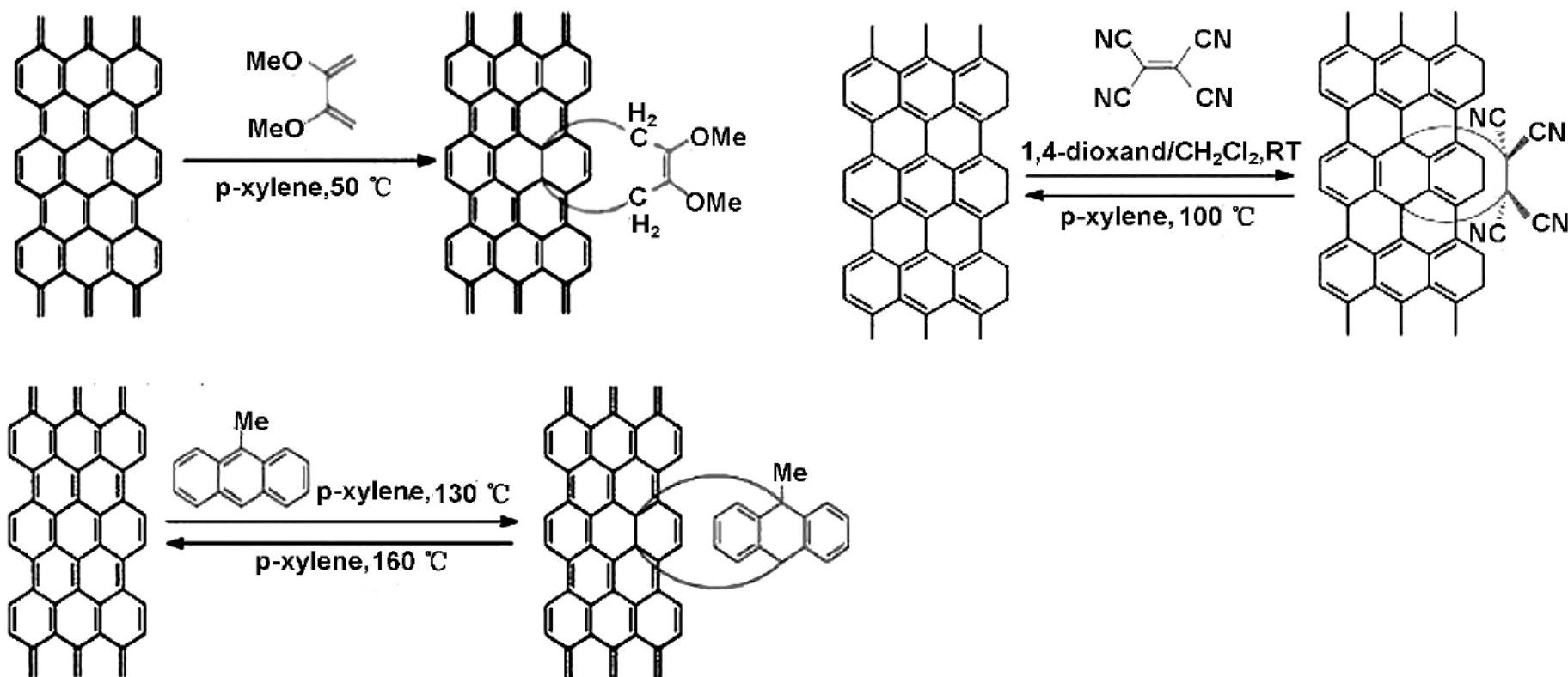


芳香化合物修饰石墨烯示意图



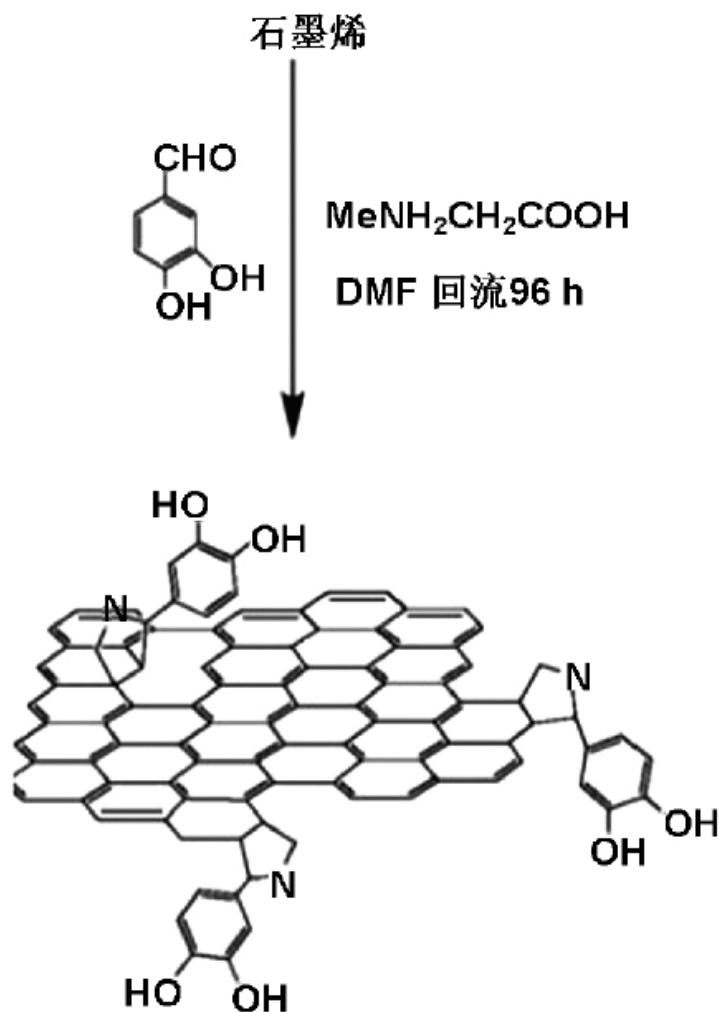
硝基苯基修饰的石墨烯的红外光谱图

(3) 有机小分子



石墨烯分别与2,3-二甲氧基丁二烯、四腈乙烯、9-甲基蒽反应示意图

(3) 有机小分子

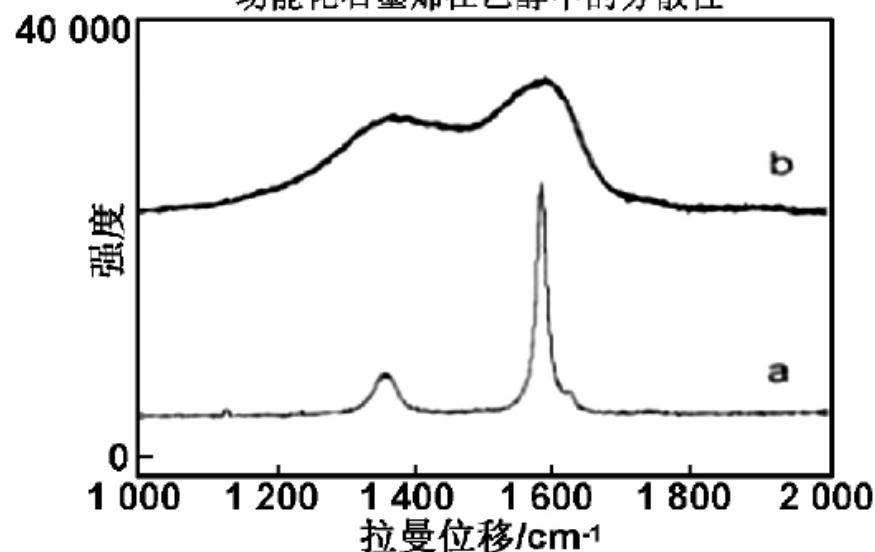


石墨烯-f-OH

石墨烯与甲亚胺叶丽德反应示意图

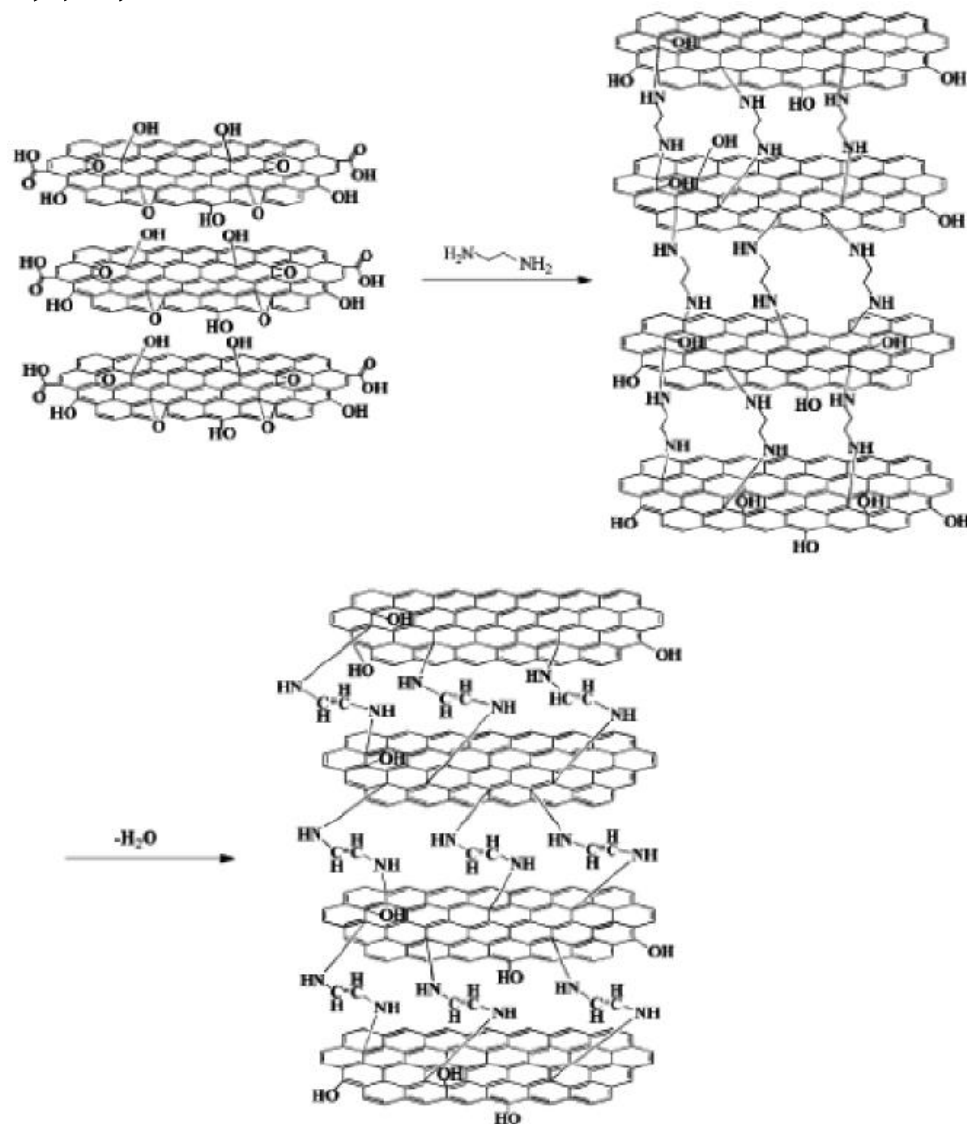


功能化石墨烯在乙醇中的分散性



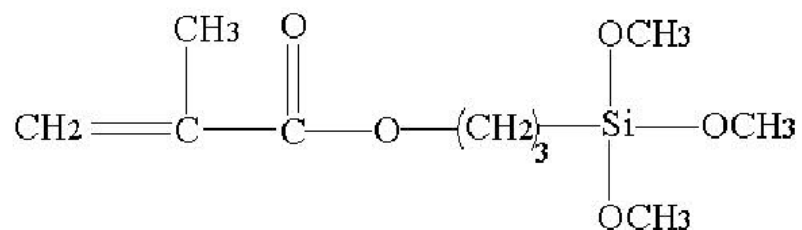
原始石墨烯及吡咯修饰的石墨烯XRD图对比

(3) 有机小分子

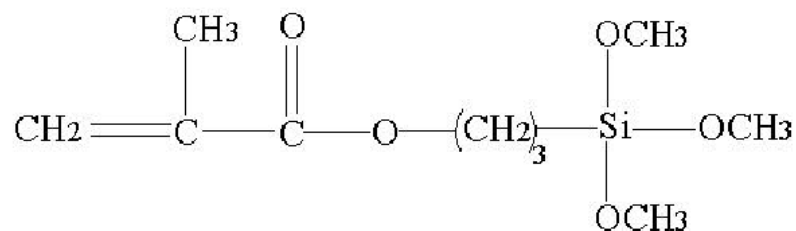


乙二胺同时还原和功能性化修饰并连接氧化石墨烯的机理图

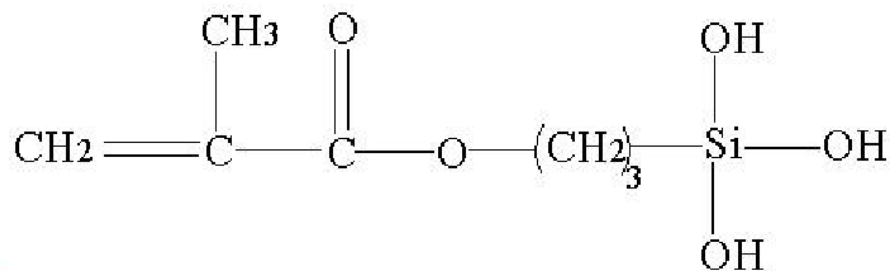
(3) 有机小分子



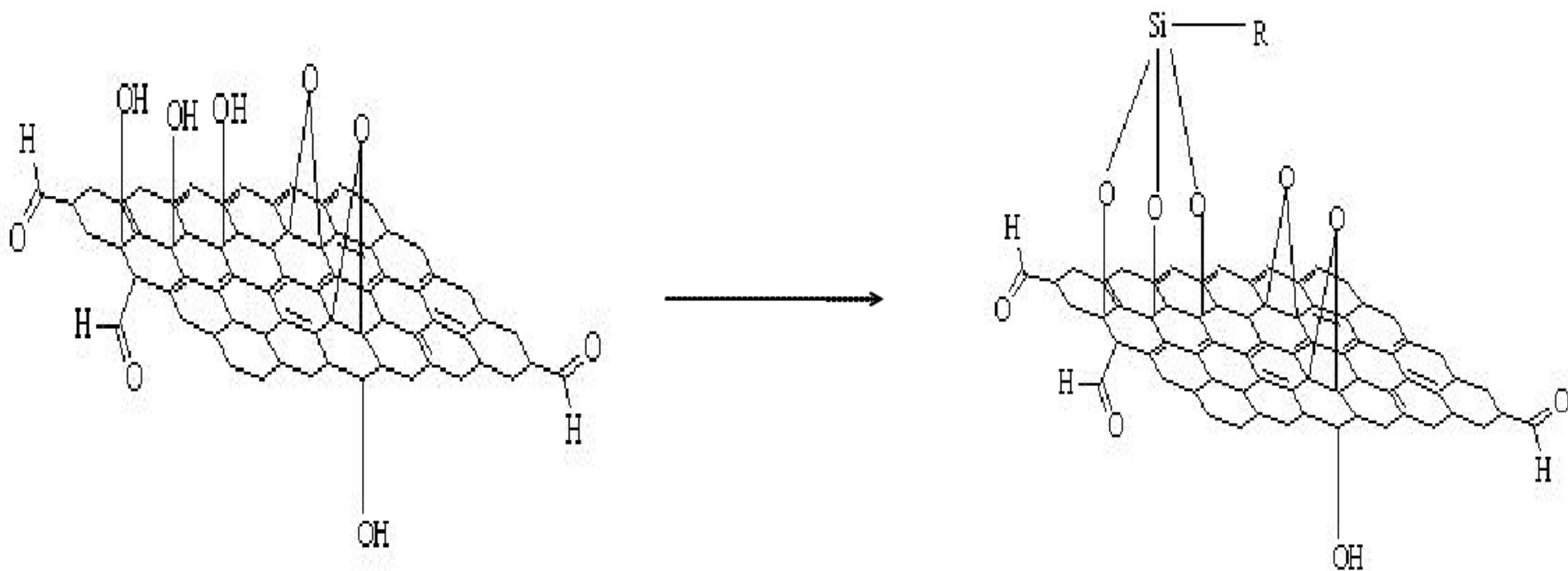
KH570结构式



水解

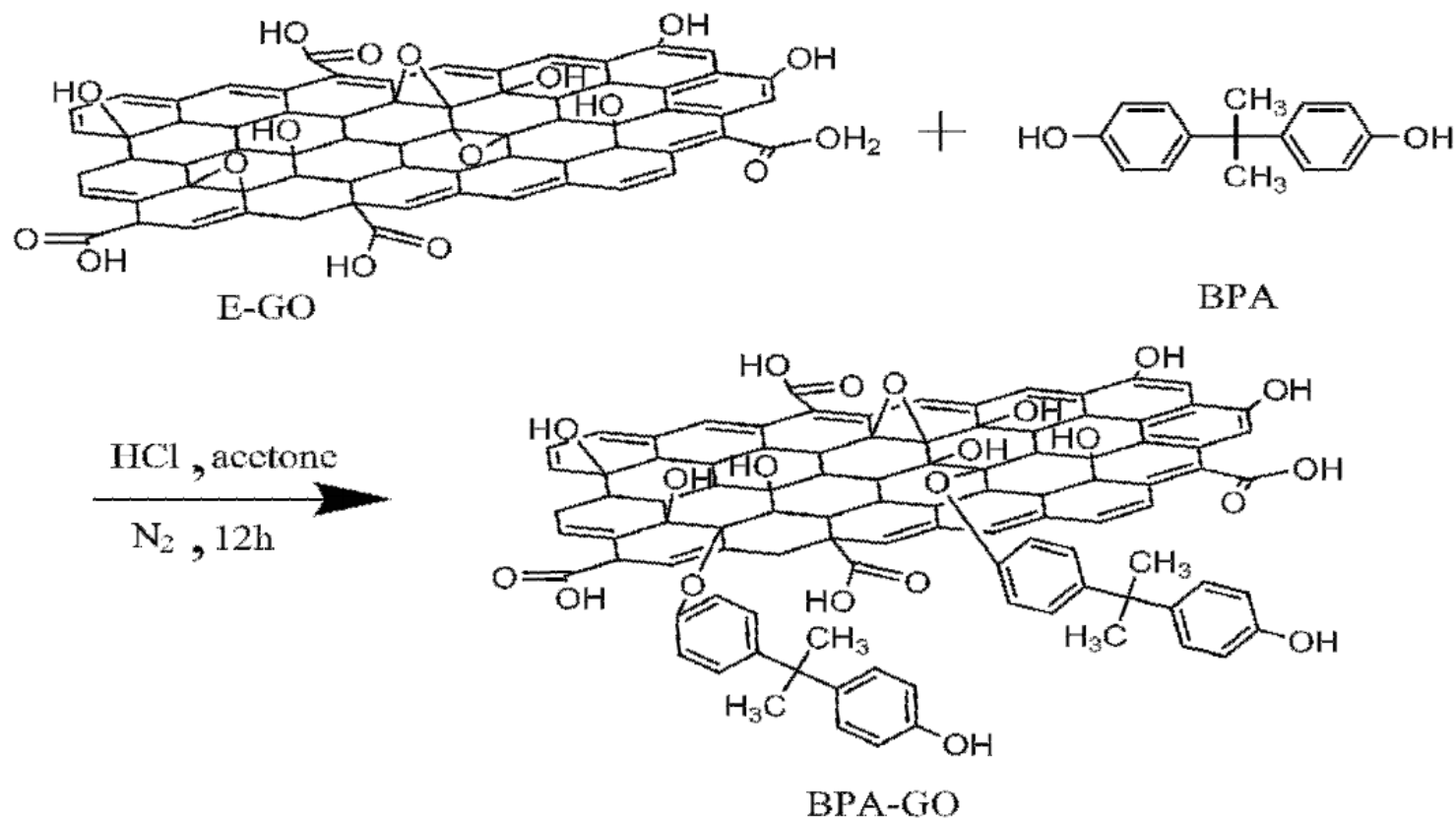


(3) 有机小分子



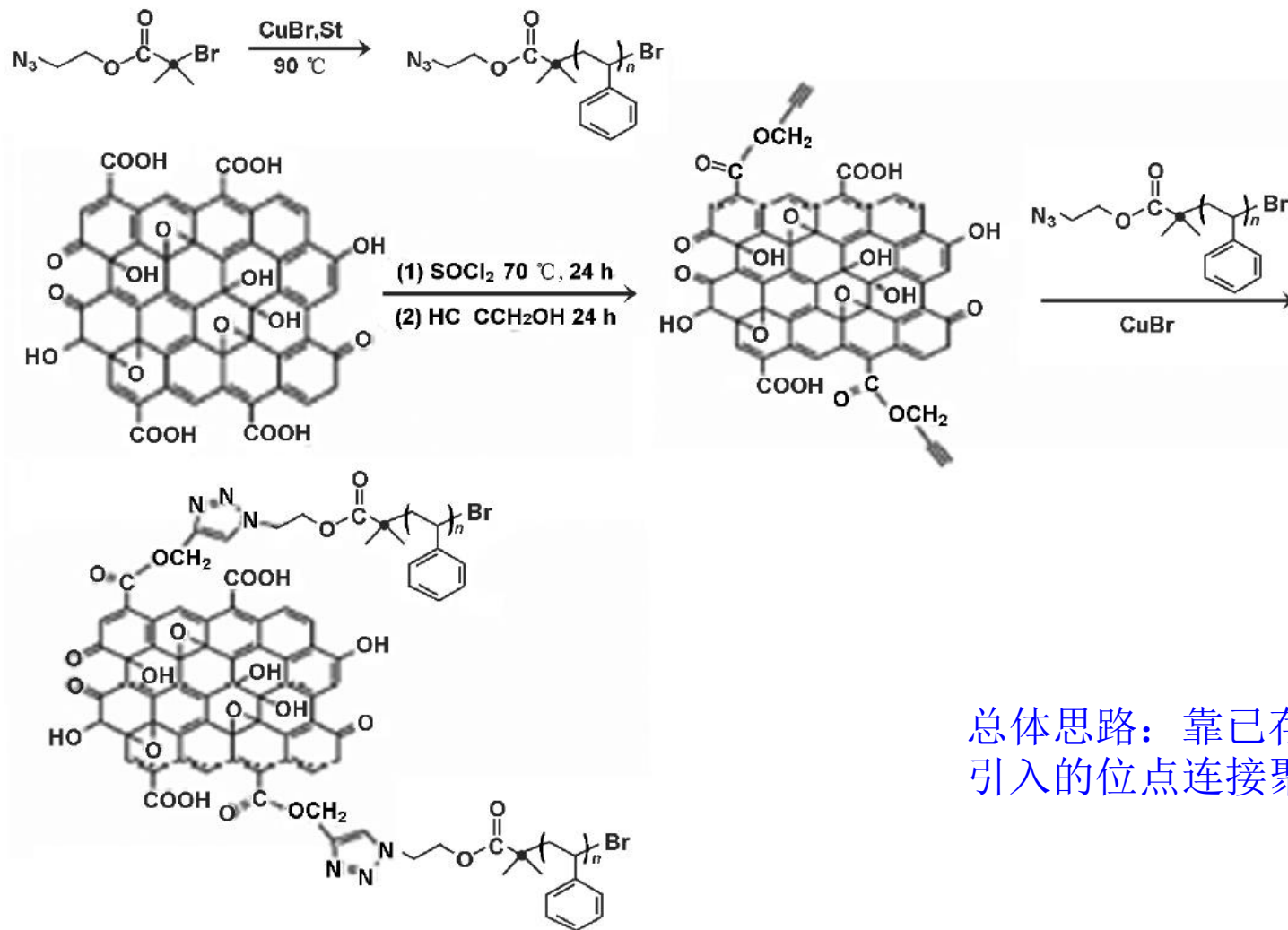
GO与KH570反应示意图

(3) 有机小分子



BPA修饰GO的反应示意图

(4) 有机大分子



总体思路：靠已存在的或引入的位点连接聚合单元

聚苯乙烯点击到氧化石墨烯上的合成路线

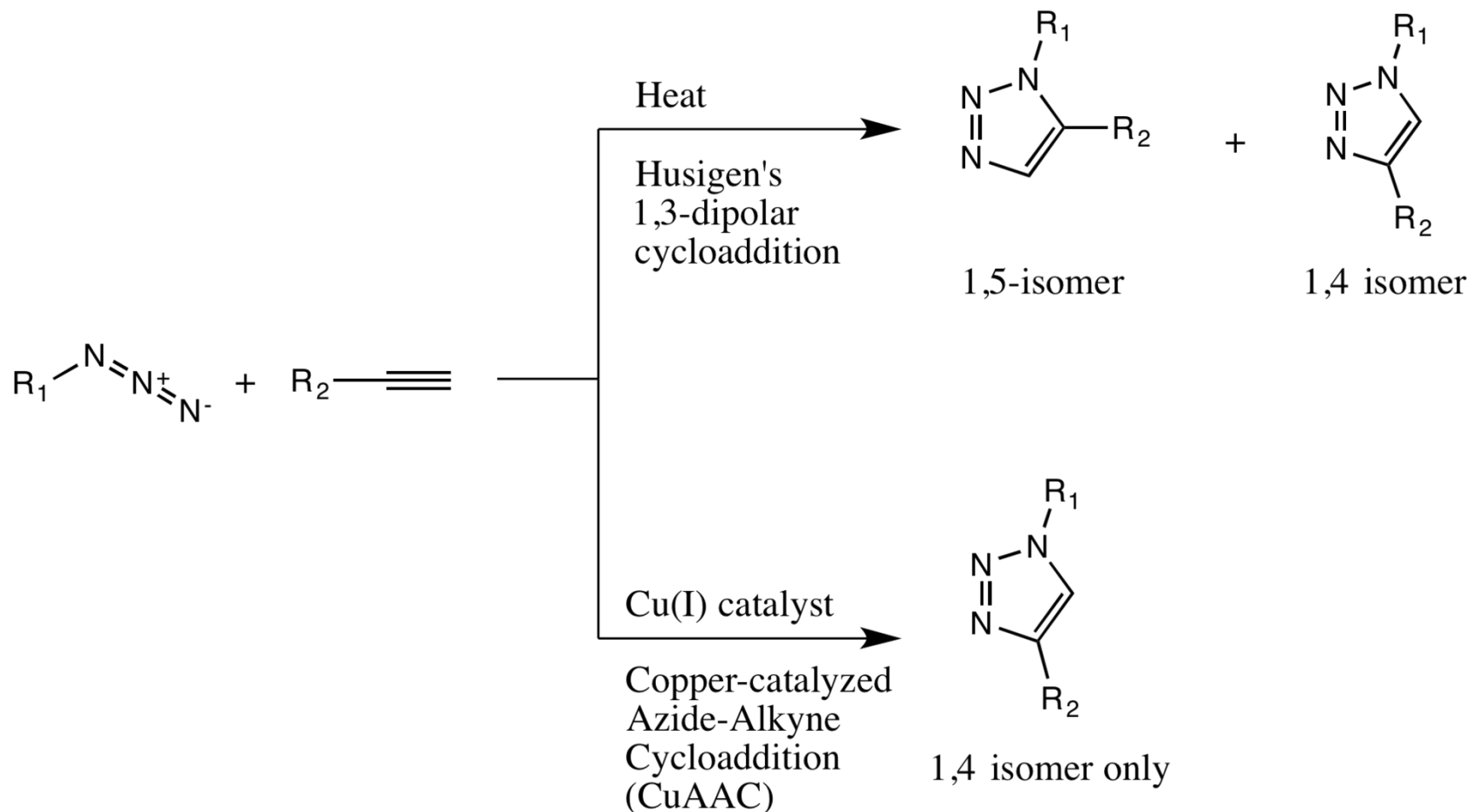


点击化学 (Click Chemistry)

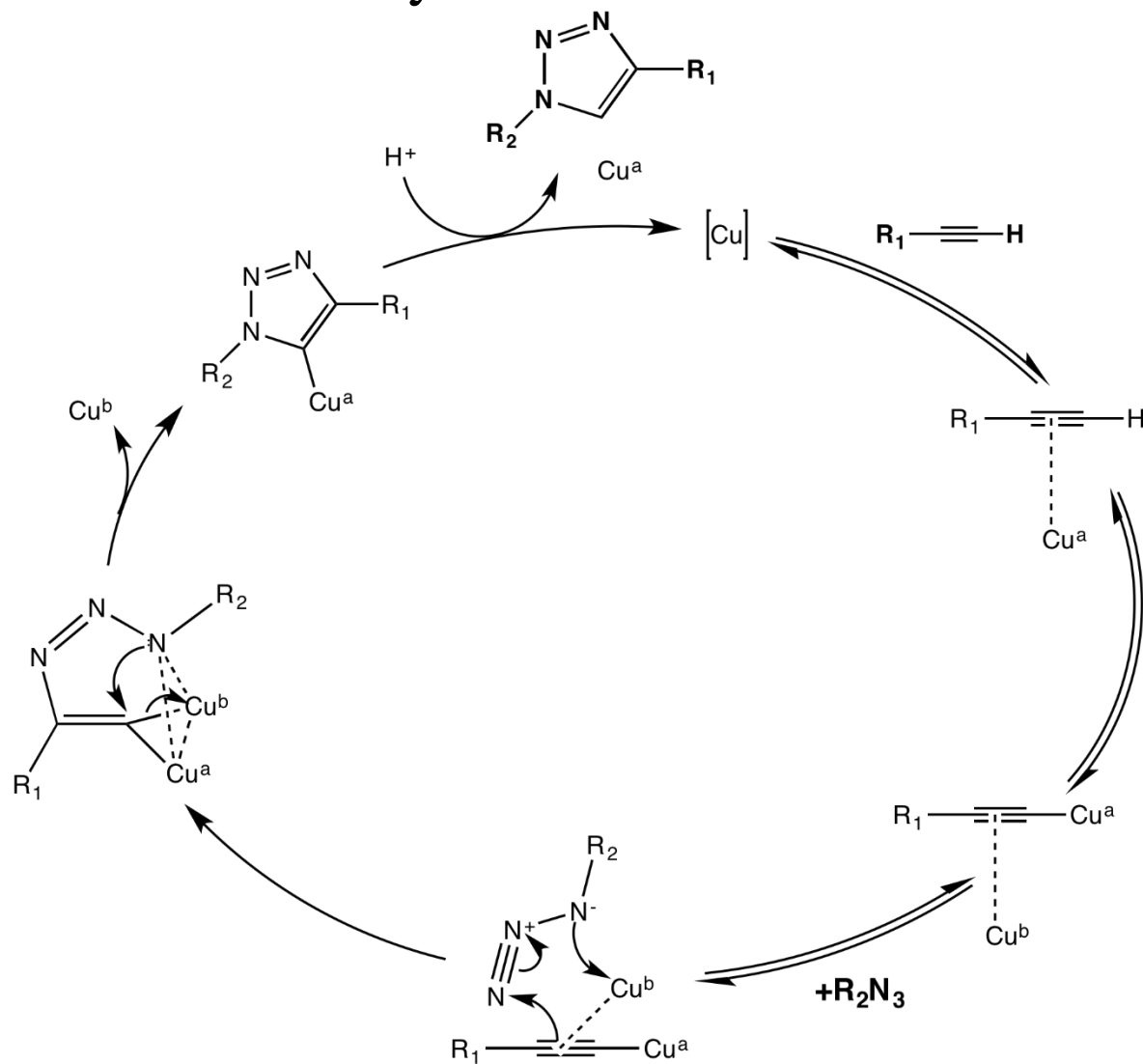
点击化学是由2001年诺贝尔化学奖获得者美国化学家Sharpless首次提出。

最主要的一类点击化学反应是Cu(I)化合物催化叠氮化合物与炔基化合物反应生成1, 2, 3-三唑五元环化合物，它能够将两种不同物质通过五元环共价结合起来。该方法具备产量高、效率高、副反应少、反应条件温和、分离提纯简单、环境污染小等优点，因此得到了广泛的应用。目前点击化学的发展极为迅速，涉及到了各个领域，特别是在功能聚合物、表面修饰、生物大分子、DNAs，生物与化学传感器等方面取得了瞩目的成就。

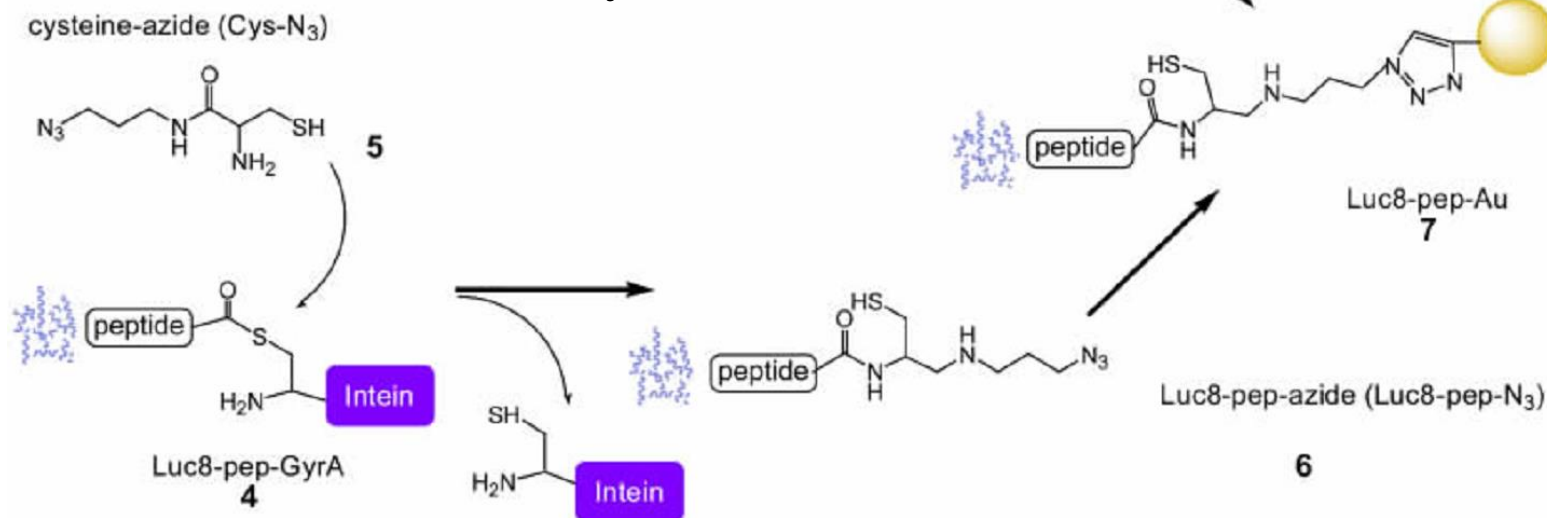
点击化学 (Click Chemistry)



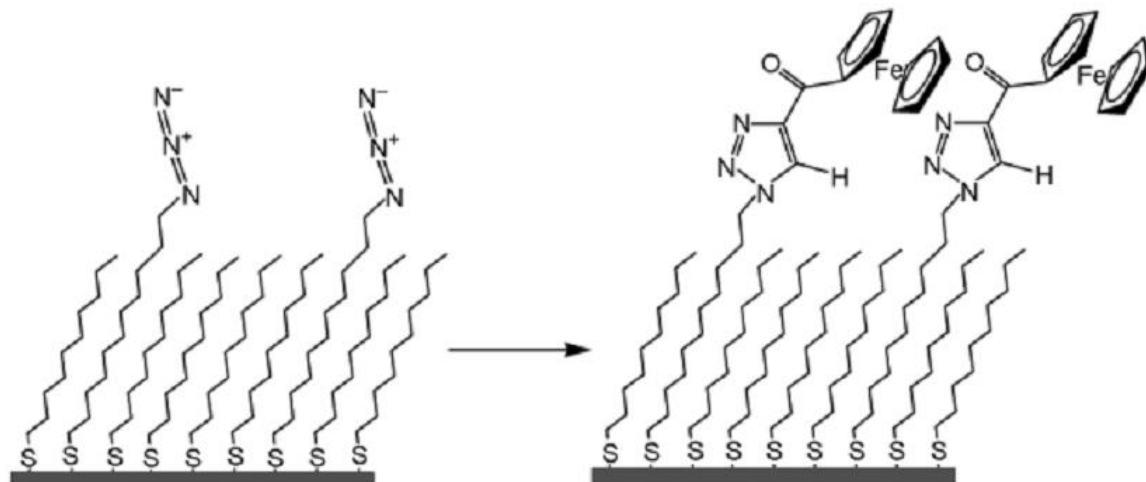
点击化学 (Click Chemistry)



点击化学 (Click Chemistry)

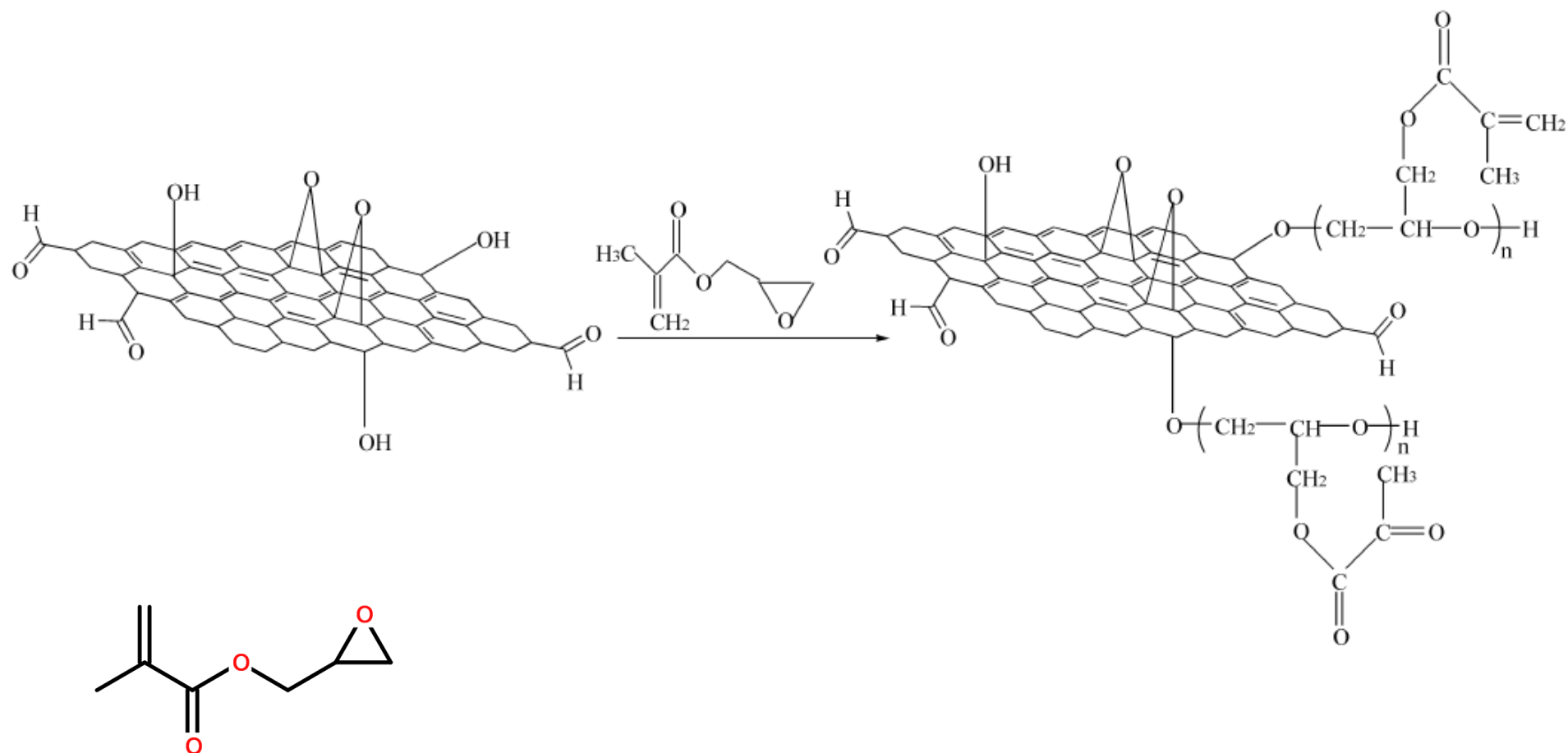


金纳米颗粒表面物质与重组细胞荧光素酶蛋白质的连接



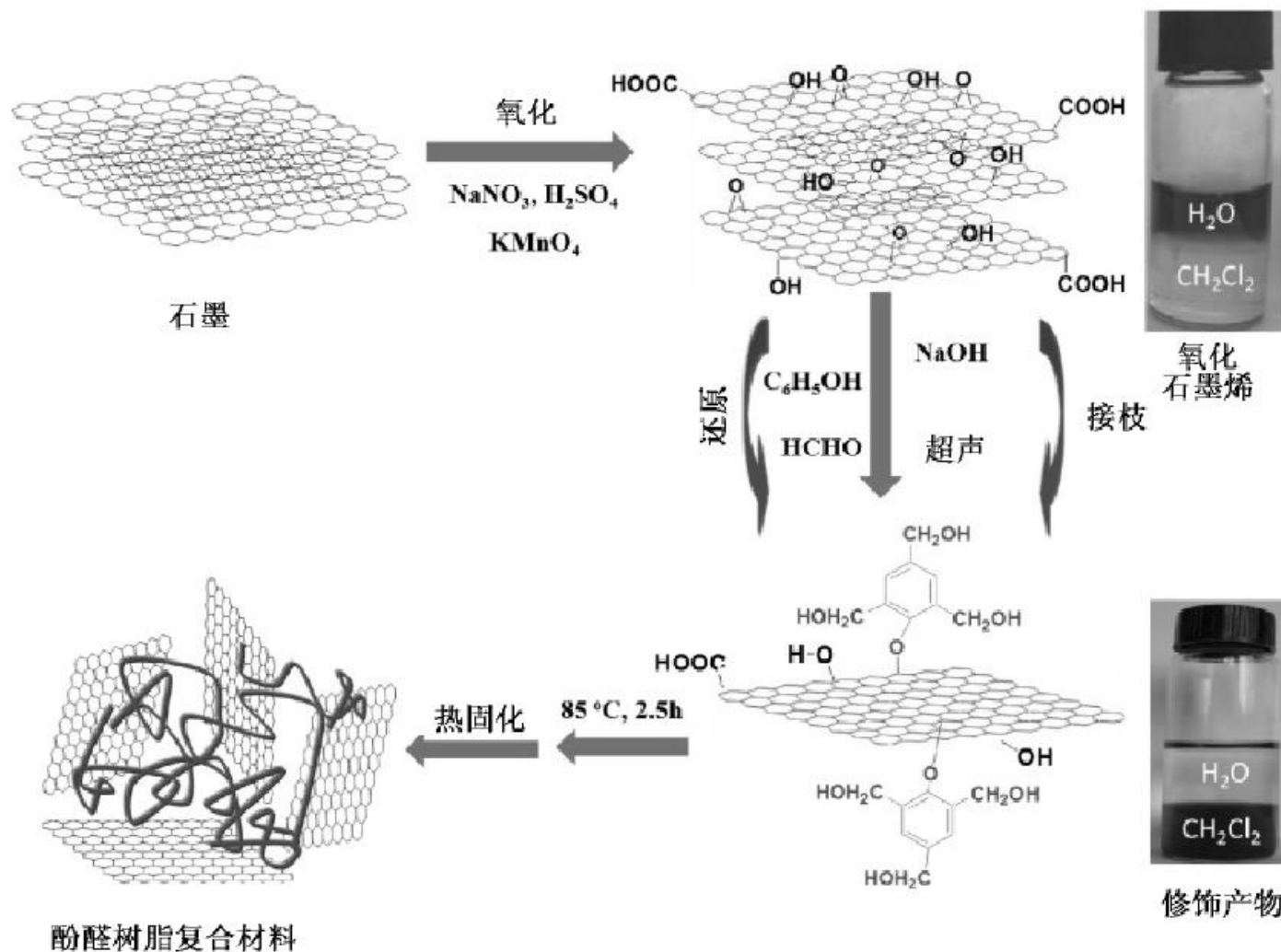
点击化学修饰电极表面

(4) 有机大分子



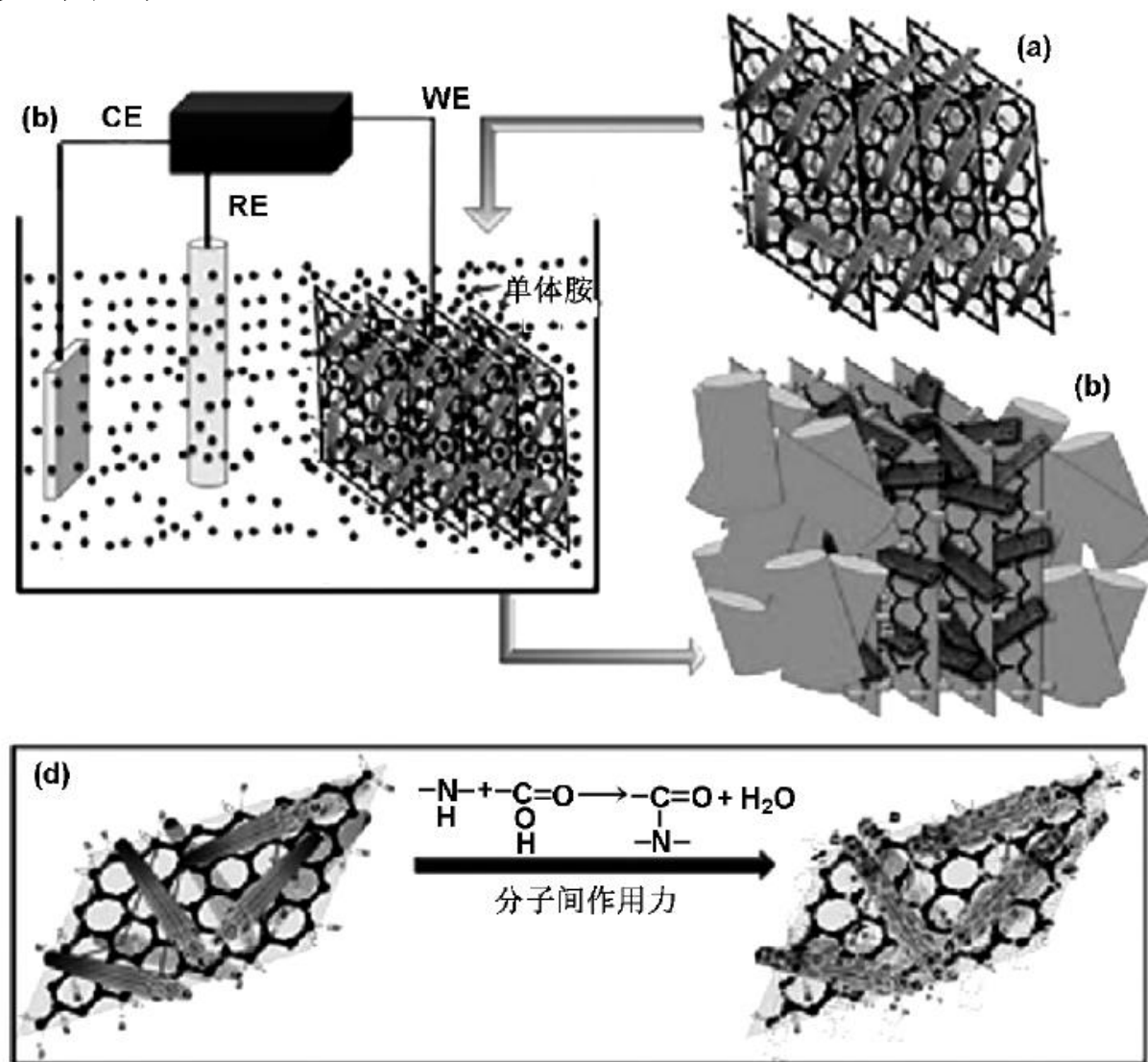
甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)
与氧化石墨烯反应机理示意图

(4) 有机大分子



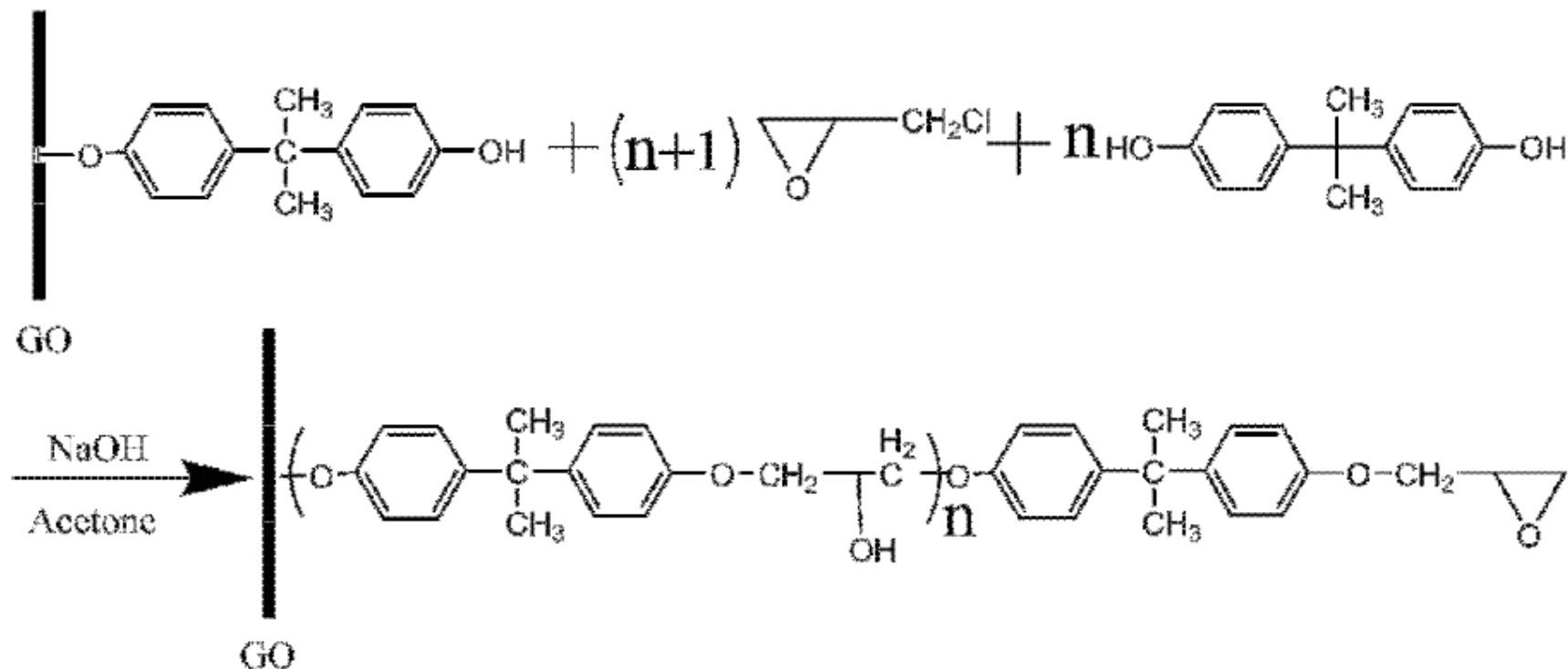
原位合成酚醛树脂并同时实现氧化石墨烯的还原和功能化修饰的示意图

(4) 有机大分子



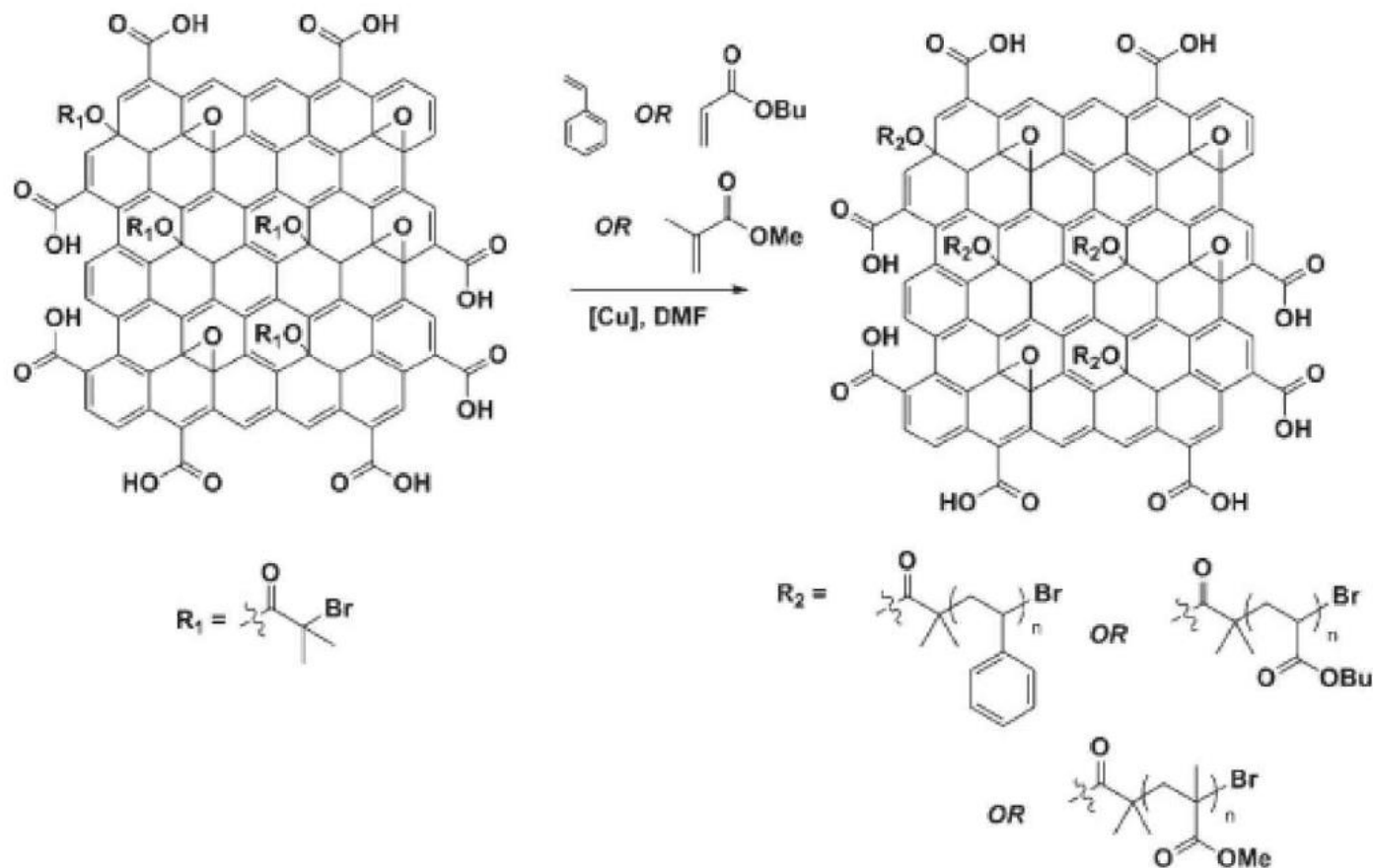
阳离子电聚合过程示意图

(4) 有机大分子



GO功能化反应机理示意图

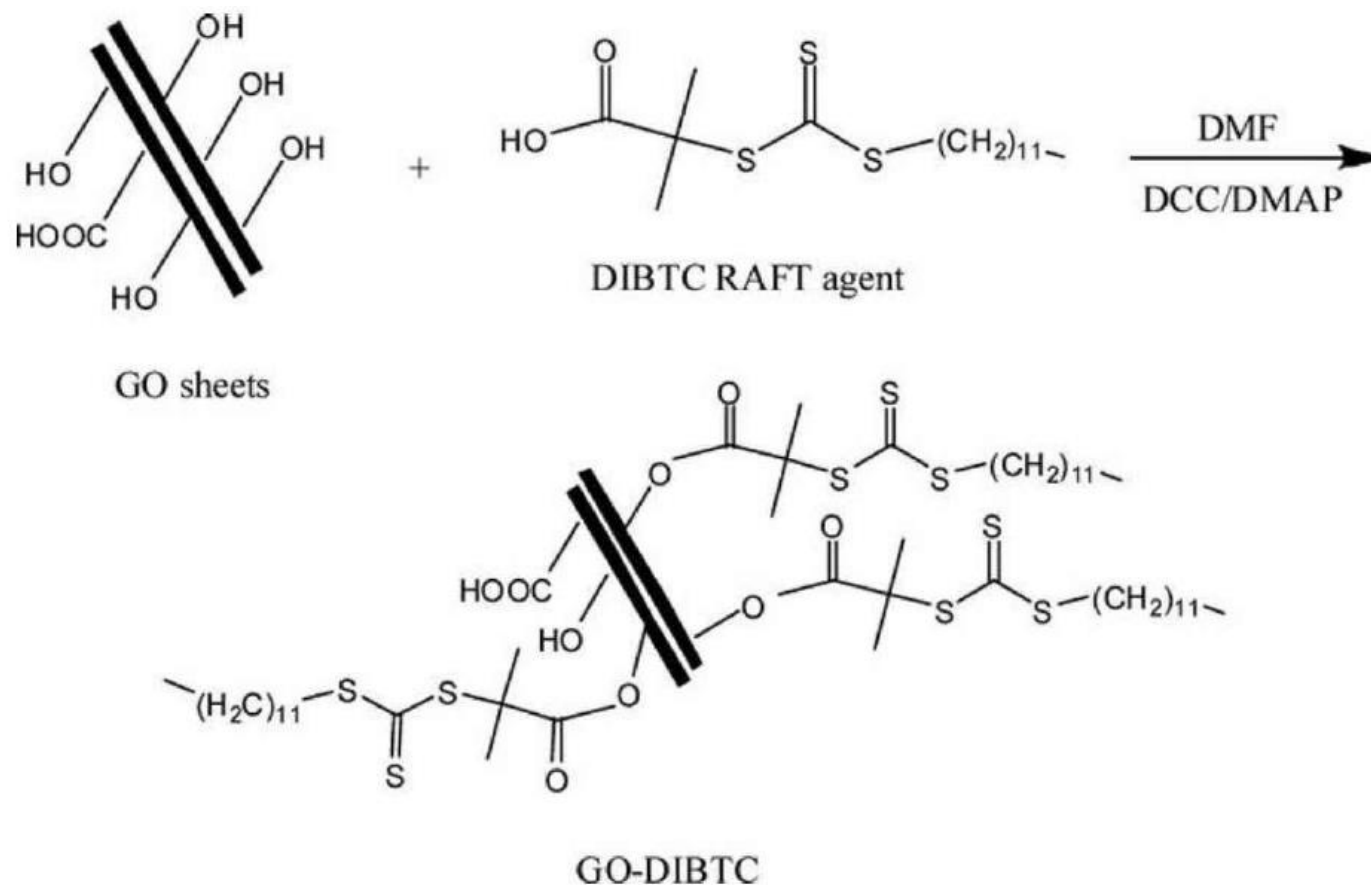
(4) 有机大分子



通过ATRP对GO表面进行官能团化的机理图

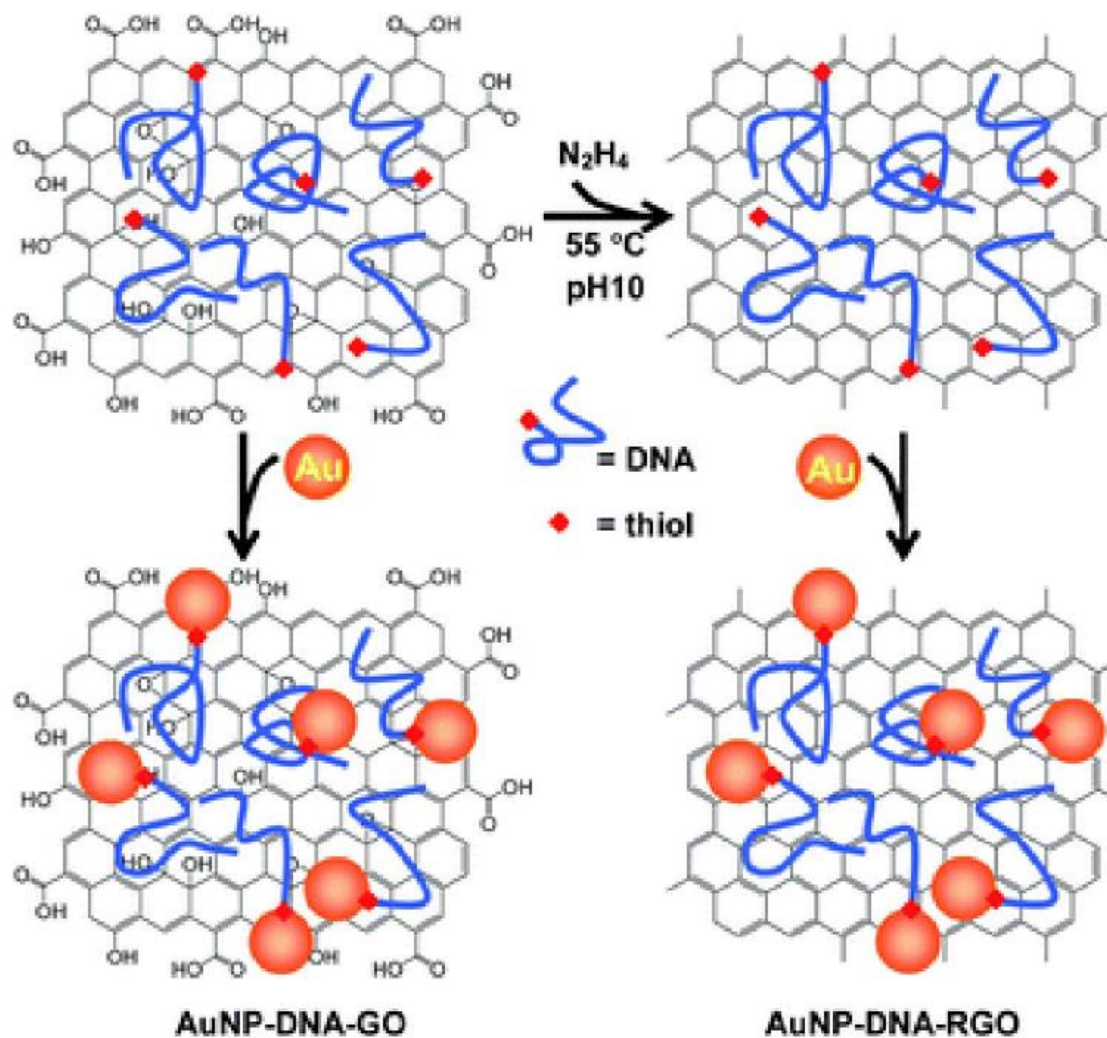
ATRP为原子转移自由基聚合法

(4) 有机大分子



RAFT法制备修饰GO的机理图
RAFT法为可逆加成-断裂转移法

(4) 有机大分子



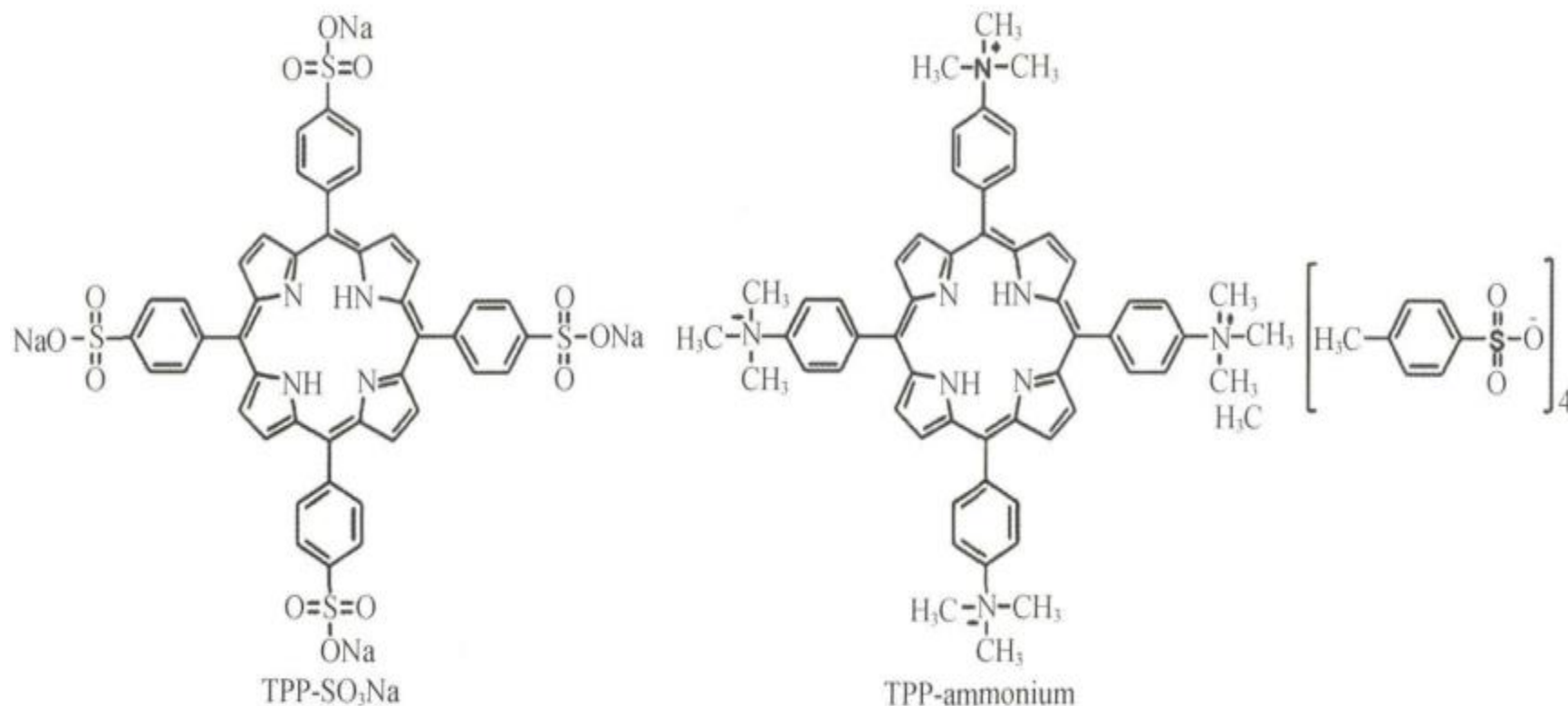


2. 石墨烯的非共价键修饰

- ❖ 一般来说，共价功能化容易损害石墨烯 sp^2 的结构，从而导致晶体缺陷和电子性质的损失，不利于石墨烯在光电领域的应用。与此相反，非共价功能化能较好地保留石墨烯自身的结构和电子性质，而且同时在石墨烯表面上引入新的化学基团。
- ❖ 可以通过静电相互作用、非共价 π - π 堆积和疏水相互作用等方式改进石墨烯衍生物的溶解性和相容性。
- ❖ 能发生这些相互作用的共轭高分子或芳香化合物主要有：聚对苯乙烯磺酸钠，磺化聚苯胺，聚 3-己基噻吩，共轭聚电解质，卟啉，嵌二萜等。

(1) 静电相互作用

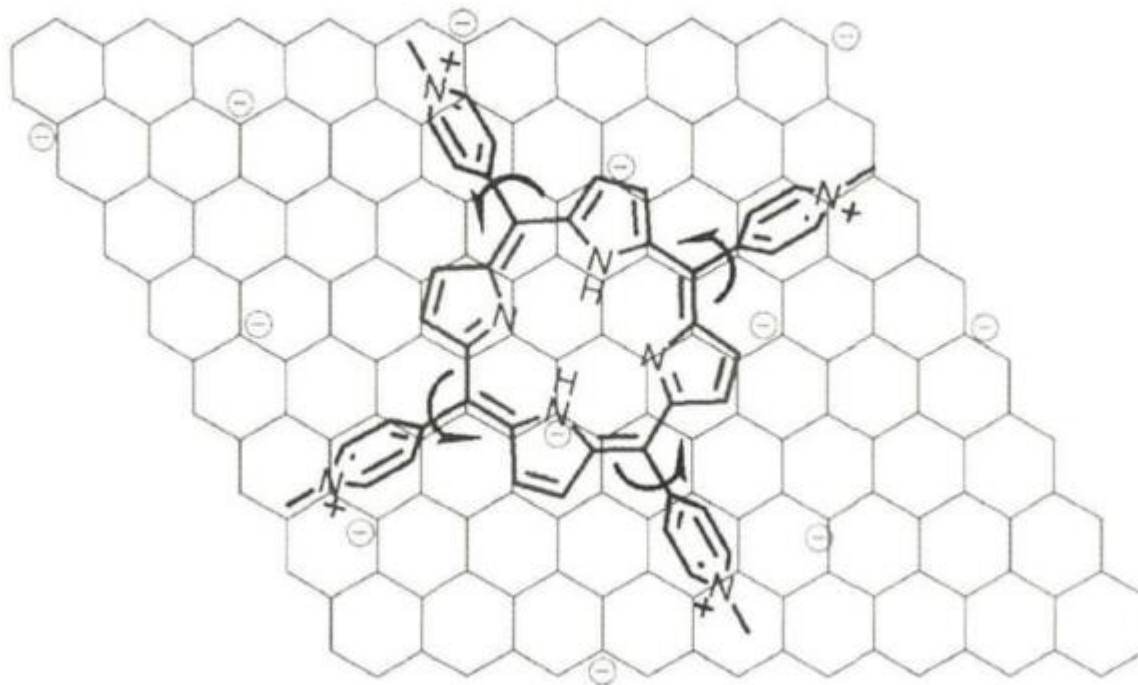
- ❖ 带负电荷的卟啉衍生物(TPP-SO₃Na) 相比较带正电的衍生物(TPP-ammonium) 能更好地使石墨烯在溶液中分散(如图) .



TPP-SO₃Na 和 TPP-ammonium 的分子结构

(2) π - π 相互作用

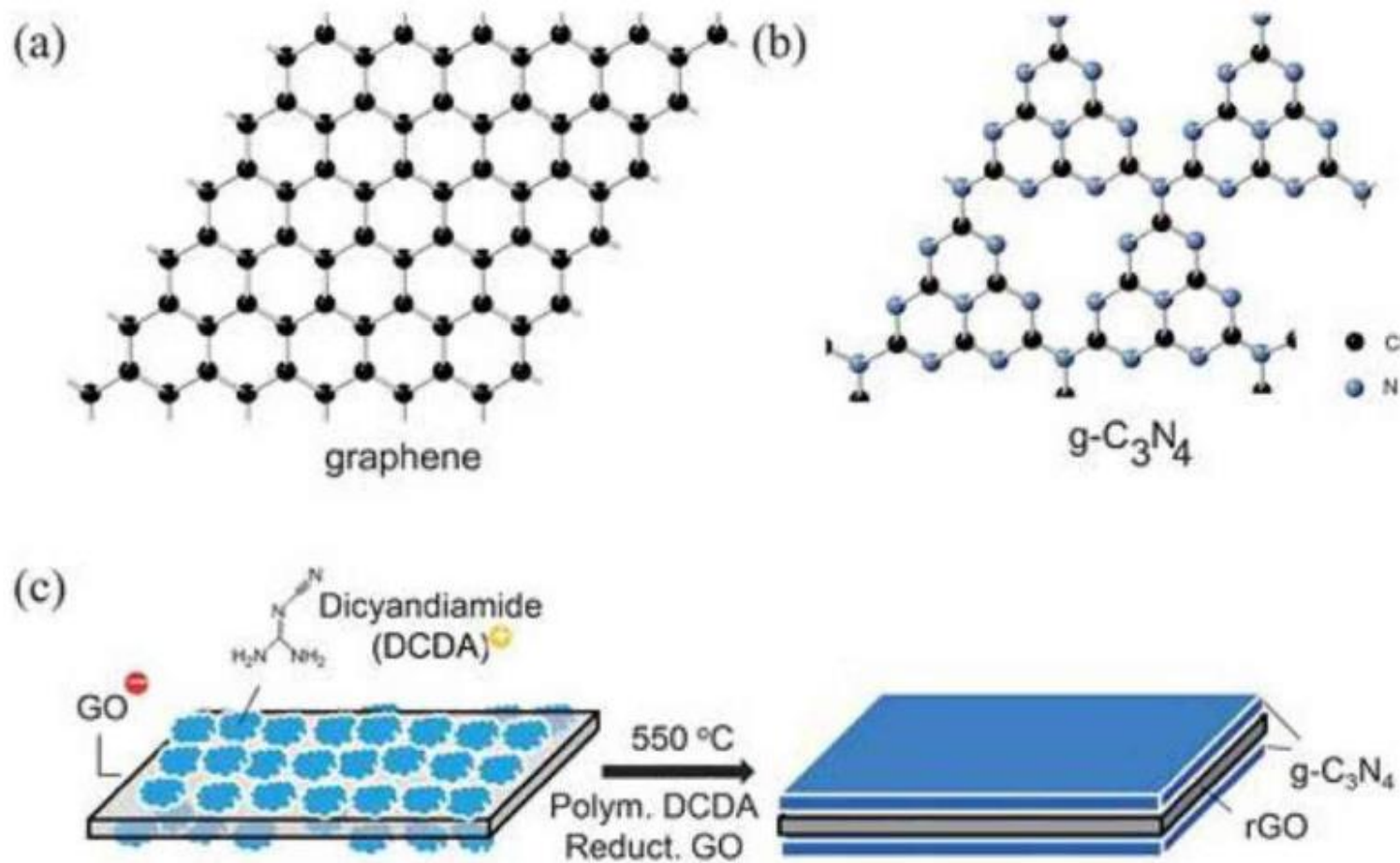
- ❖ 石墨烯和芳香类化合物之间的 π - π 相互作用，可能在某些情况下引起芳香类化合物的分子结构发生重大改变。引入甲基吡啶基团作为平面卟啉的取代基导致平面性的偏差，因为吡啶基团由于空间位阻几乎垂直对准卟啉平面(如图)



吡啶功能化的卟啉与石墨烯 π - π 堆积的示意图



通过共价键 (a) 以及 (b) 非共价键制备的石墨烯流体机理图



(a) 理想化的石墨烯片层和 (b) 修饰剂 $g-C_3N_4$, (c) 制备修饰的还原氧化石墨烯的过程图