中国科学: 化学 2018 年 第 48 卷 第 9 期: 1094 ~ 1101
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

评 述 庆祝中国科学技术大学成立60周年专刊

离子液体在石墨烯绿色规模化剥离制备中的应用

吴娟, 闫立峰*

中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026
*通讯作者, E-mail: lfyan@ustc.edu.cn

收稿日期: 2018-02-26; 接受日期: 2018-04-04; 网络版发表日期: 2018-07-02
国家自然科学基金(编号: 51673180)资助项目

摘要 石墨烯自被发现以来便因其良好的物理化学性能引起了极大的关注, 而如何大规模、绿色地制备高品质的石墨烯至关重要. 液相剥离法是一种有望实现石墨烯规模化绿色制备的方法. 其中绿色溶剂离子液体(ionic liquids, ILs)辅助的石墨剥离非常值得关注, 可得到单层和少层石墨烯, 产率比早期使用的有机溶剂*N*-甲基吡咯烷酮(NMP) 高约两个数量级. 本文先对目前液相剥离所用的各种溶剂进行了分类总结, 在此基础上讨论了离子液体用于石墨烯剥离制备的实际应用, 旨在为克服当前液相剥离法所面临的诸多挑战提供参考, 以开发更高效绿色的剥离体系.

关键词 石墨烯, 离子液体, 剥离制备, 绿色

1 引言

石墨烯是一种二维结构的碳材料, 由sp^2杂化的碳原子以平面六方格子形状排列组成, 是构建其他维数碳材料的基本单元, 经过包裹、卷绕和堆砌的方式变化时, 分别形成零维的富勒烯、一维的碳纳米管和三维的石墨. 石墨烯具有优良的电学[1]、力学[2]、热传导[3]和机械性能[4], 电子迁移率达到200000 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$[5], 理论比表面积高达2630 $m^2\ g^{-1}$[6], 杨氏模量更是高达1.06 TPa[7]. 此外, 石墨烯的新型电子性质, 如电荷载体表现为无质量的狄拉克费米子效应[8]、双极性场效应[9]、室温量子霍尔效应[10]和波恩-奥本海默近似[11]的破坏等新效应均已被观察到. 这些优异的性质使石墨烯广泛应用于晶体管[12]、生物传感器[13]、电池和超级电容器[14]以及催化[15]等领域.

自从2004年Geim等[9]通过胶带黏离制备出石墨烯以来, 如何高效、绿色地制备石墨烯便引起了研究人员极大的兴趣. 目前制备石墨烯的方法有化学气相沉积法(CVD)[16]、外延生长法[17]、氧化还原法[18]和液相剥离法[19]等. 机械剥离法理论上可以得到无晶体缺陷的石墨烯, 但通常产量非常低. 气相沉积法和外延生长法虽然可制备出较大片层的石墨烯, 但是气相沉积法所需的条件较为苛刻, 而外延生长法通常还需要将样品转移到其他基材上, 且两者均成本较高, 因此都不适宜大规模制备. 氧化还原法虽然成本较低, 但是得到的产品结构缺陷大, 还原之后的产品仍含较多羟基、羧基和羰基等官能团[20], 使得石墨烯性能受到严重影响. 相比之下, 液相剥离法是一种可制备出高品质石墨烯且有望实现工业化生产的方法. 液相剥离法制得的石墨烯产品为单层、双层和少层石墨烯, 并且

引用格式: Wu J, Yan L. Application of ionic liquids on green exfoliation preparation of graphene in large scale. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 1094–1101, doi: 10.1360/N032018-00029

© 2018 《中国科学》杂志社

理论上没有氧化基团和结构缺陷，较大程度地保留了石墨片层的晶体形貌和性能.

2　传统的液相剥离法

石墨是自然界稳定存在的一种碳材料，碳原子全部以sp^2杂化轨道与邻近的3个碳原子形成共价单键，并排列成平面六边形的网状结构，这些网状结构又以范德华力连成互相平行的平面，构成层状结构，每一个这样的层状结构就是石墨烯，层与层之间距离为3.35 Å[21]. 剥离制备石墨烯需要克服石墨层与层之间的范德华力，尽管相邻层之间的范德华力足够弱，使得它们可以在平行于片层的方向上相互滑动，但是要克服这种力使之完全剥离成为单个片层也极为不易. 有效剥离需要克服相邻层之间的范德华力，降低范德华力的最有效和直接的方法之一是将石墨分散在液体中. 液相剥离分为直接液相剥离和助剂辅助液相剥离，其中直接液相剥离是利用石墨片层与溶剂分子间的相互作用使石墨烯稳定地分散在溶剂中，这一过程类似于聚合物在特殊溶液中溶解；助剂辅助液相剥离是助剂在石墨片层和溶剂分子间作用，通常形成石墨插层，插层的形成促进石墨烯在溶剂中分散.

2.1　直接液相剥离

传统的剥离溶剂是从有机溶剂开始的. 自2009年Coleman[22]在NMP中剥离得到浓度约为0.01 mg mL^{-1}的石墨烯分散液以来，异丙醇(IPA)[23]、*N*,*N*′-二甲基甲酰胺(DMF)[24]、邻二氯苯(*o*-DCB)[25]、γ-丁内酯(GBL)[19]、*N*,*N*′-二甲基乙酰胺(DMA)[26]、氯仿[27]等有机溶剂均被应用到液相剥离中来. Hernandez等[19]提出当净能量消耗很小时剥离才会发生，引入单位体积混合焓变的概念，并指出混合焓变取决于石墨烯表面能和溶剂表面能之间的平衡，石墨分散在良溶剂中的混合焓变非常接近零，而且溶剂-石墨间的相互作用是范德华力而不是共价键. 此外，他们预测了分散石墨烯的良溶剂的特征是表面张力在40~50 mJ m^{-2}，也由实验得到很好的证明. 这一结论成为初步筛选剥离良溶剂的工具之一.

在大多数溶剂-溶质体系中，通常将分子间相互作用分成3种类型，即分散力(D)、极性力(P)和氢键力(H)，分别对应着Hansen溶解度参数δ_D、δ_P和δ_H，即Hansen溶解度参数理论[28]，Hansen溶解度参数可用来预测纳米材料在液体中的分散性. 在此基础上Hernandez等[29]测量了石墨烯在40种溶剂中的分散性，分析结果得到石墨烯剥离的良溶剂的Hildebrand溶解度参数为δ_T~23 $MPa^{1/2}$，Hansen溶解度参数为δ_D~18 $MPa^{1/2}$，δ_P~9.3 $MPa^{1/2}$，δ_H~7.7 $MPa^{1/2}$，这为液相剥离的二元溶剂的选择提供了新的标准. 随后Chia等[30]研究了在不同体积混合比的乙醇-水混合物中原始石墨的剥离，发现乙醇含量为40%时剥离效果最佳，得到高达1 mg mL^{-1}的石墨烯分散液. Chen等[31]用DMF和正丁醇(NBA)的混合溶剂(DMF和NBA摩尔比1:3)通过超声辅助剥离石墨，得到浓度高达6.5 mg mL^{-1}的石墨烯分散液. 这些研究进一步证实了Hansen溶解度参数可用来优化二元良溶剂的最佳比例.

2.2　助剂辅助剥离

助剂辅助剥离也曾被认为是液相剥离的研究重点之一. 助剂的加入能增大石墨片层的层间距，使石墨更易于剥离.

从有机溶剂中剥离得到的石墨烯分散液浓度很多都比较低，可以通过加入助剂辅助剥离的方法来提高石墨烯分散液浓度. Du等[32]提出在有机盐辅助下，在普通有机溶剂中高效剥离原始石墨的途径，发现加入助剂辅助剥离得到的石墨烯分散液浓度与纯溶剂相比均有提高. 特别是在二甲基亚砜(DMSO)溶剂中，加入有机盐助剂剥离效率会显著提高[32].

同时通过加入助剂，可以使某些原本并不适用于剥离的绿色溶剂适用于石墨烯剥离. Lotya等[33]利用表面活性剂/水溶液作溶剂在超声条件下剥离制备石墨烯，使得水这个绿色溶剂也加入到石墨烯液相剥离的体系中来. Sun等[34]通过使用表面活性剂牛磺脱氧胆酸钠/水溶液作溶剂，在超声条件下得到浓度高达7.1 mg mL^{-1}的石墨烯分散液.

上述方法制备的石墨烯基本无结构缺陷、性能优越，但是由于大多数有机溶剂存在毒性大、成本高等问题，助剂的加入存在后续难以分离的缺点，所以液相剥离的溶剂选择还有待进一步研究.

3　离子液体辅助的液相剥离法

离子液体(IL)是一种在室温或接近室温下呈现液

态的、完全由阴阳离子所组成的盐[35]. ILs作为离子化合物, 其熔点较低的主要原因是其结构中某些取代基的不对称性使离子不能规则地堆积成晶体. 一般由有机阳离子和无机阴离子组成, 具有无味、不燃、蒸气压极低的优点, 同时对有机和无机物都有良好的溶解性能、可操作温度范围宽(−40~300℃)、热稳定性和化学稳定性好、易与其他物质分离, 最重要的是具有与石墨烯相匹配的表面张力, 是一种绿色环保的剥离溶剂.

目前基于ILs的许多剥离方法, 如机械研磨、电化学、超声、微波等技术已被成功用于石墨烯的剥离和分散.

3.1 辅助剥离手段的选择

3.1.1 超声、研磨和微波方法

石墨片层的高效剥离和分散, 需要最小化该过程的吉布斯自由能(ΔG). 根据热力学第二定律, 混合焓变(ΔH)较小时将导致熵变(ΔS)成为ΔG数值的决定因子. 当温度升高或者使用外部手段如超声和研磨等给石墨烯片层表面提供能量, 都会引起ΔS的增加. 提供的能量通过剪切力来克服石墨烯片层之间的π-π相互作用, 从而促进石墨烯片层发生相对位移. 此外, 高效剥离还有助于通过表面相互作用选择合适的溶剂, 即前面提到的良溶剂的表面张力在40~50 mJ m^{-2}, 从而能够提供足够的溶剂-石墨烯相互作用来平衡石墨片层膨胀所消耗的能量, 并防止石墨烯片层的重新聚集.

Wang等[36]以IL作为剥离溶剂, 将天然石墨放入1-丁基-3-甲基咪唑双(三氟甲磺酰基)亚胺盐([Bmim][Tf_2-N], 结构式如图1所示)中, 在750 W功率下超声60 min, 在10000 r min^{-1}下离心20 min后得到0.95 mg mL^{-1}的高浓度石墨烯分散液, 所得到的石墨烯的片层小于5层. 他们认为被剥离的石墨烯分散液的稳定性, 来源于石墨烯片层和芳香族IL的阳离子之间的π-π相互作用, 或者石墨烯片层通过IL电荷极化, 从而阻止了石墨烯片层的重新聚集. 这是ILs在石墨烯剥离制备中的首次应用. 随后Nuvoli等[37]用常见的IL, 1-己基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐(HMIH)剥离石墨, 超声24 h后在4000 r min^{-1}下离心30 min, 得到的石墨烯分散液浓度达到5.33 mg mL^{-1}. Bari等[38]则研究了在不同ILs中的剥离效果, 发现含有两个苯基的IL剥离效果最好, 经过1 h的超声和在5000 r min^{-1}下6 h的离心, 得到的石墨烯分散液浓度高达5.8 mg mL^{-1}. 这应该归功于IL中的苯基增强了IL与石墨烯片层之间的π-π相互作用, 促进了IL在石墨烯表面的吸附, 从而有利于剥离的发生.

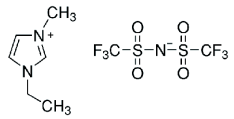


图 1 [Bmim][Tf_2N]的结构式
Figure 1 Chemical structure of [Bmim][Tf_2N].

在超声处理期间, 由于超声波引起的压力变化和剪切应力, 溶解的气体或蒸气通常会形成小气泡. 这些气泡具有较高的内部压力, 在石墨烯表面剧烈爆炸时会引起石墨烯片层上晶体缺陷的形成. 为了克服在此过程中出现的空化效应, 可采用依靠剪切力来剥离石墨的方法, 如机械研磨的方法. Shang等[39]提出在少量IL中机械研磨原始石墨的方法, 他们将石墨薄片与1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([C_4mim][PF_6])混合并研磨4 h形成凝胶. 结果发现, 研磨时间和IL的用量对于最终产品的类型非常重要. 当研磨时间少于30 min时, 得到的产品中2~5层、大小为0.006~0.0125 μm^2的石墨烯片占主导地位. 然而, 增加研磨时间和减少IL的量将形成直径为9~29 nm、高度为1~16 nm的石墨烯纳米点. Abdelkader等[40]则利用陶瓷球在球磨过程中高速旋转时所提供的动能来打开石墨颗粒的边缘. 他们将天然石墨和电池级锂片放入手套箱的研磨室中, 然后倒入深共晶溶剂(deep eutectic solvents, DESs)(尿素:氯化胆碱摩尔比为2:1, DES体积约为研磨腔的2/3)直到液体覆盖研磨介质, 在氮气气流下进行球磨, 在此过程中每2 h暂停30 min, 使系统冷却以保持较低温度. 球磨过程中, 在铵离子和强还原剂Li金属的存在下, 在断裂边缘形成活性碳物质(主要是碳自由基、碳阳离子和碳阴离子), 这导致石墨边缘裂口的打开并促进锂离子和铵离子在石墨颗粒上的嵌入. 锂离子、铵离子和石墨片层之间的反应导致形成带电的石墨烯片层, 其明显削弱了范德华力, 并且与层间反应产生的氨气和氢气气泡耦合, 石墨片层无法再保持在一起, 从而被剥离开来.

无论是超声还是研磨普遍用时较长, 因此方便快速的微波加热被应用到石墨烯剥离制备中来. 微波是频率在0.3~300 GHz的电磁辐射, 在微波中, ILs作为反应介质很容易通过离子传导而被加热, 从而能显著提

高反应速率和收率. Matsumoto等[41]设计出IL2PF_6和IL4PF_6两种低聚物ILs (结构式如图2所示), 将石墨分别分散在两种ILs中, 以微波辅助剥离30 min, 再经过改良的索氏提取法分离得到石墨烯粉末, 重新分散后的石墨烯浓度高达100 mg mL^{-1} (以IL2PF_6为溶剂剥离). 得到的产品中单层石墨烯的选择性高达95%, 且所用时间非常短, 仅为30 min. 该课题组认为, 在微波辐照过程中, IL2PF_6和IL4PF_6中的阴离子PF_6^-部分分解产生HF, HF在微波作用下首先插入到石墨层间, 增大了石墨的层间距, 促进了ILs阳离子的插入, 从而导致剥离的发生.

然而, 上述有些ILs制备较为繁琐, 严重阻碍了它们的大规模应用. 深共晶溶剂(DESs)是一系列制备简单的离子液体, 它是一种透明液体共晶混合物, 一般由两种组分(至少一种是固体)组成, 分别是氢键受体(HBA)和氢键供体(HBD)[42], 通过简单加热即可形成, 兼具离子液体和有机溶剂的特性. DESs中存在着带正负电荷的离子, 还存在着中性粒子, 这与ILs不同[43], 而且还具有制备简单、成本低、原子效率高、生物相容性好等优点[44], 极具大规模绿色剥离制备石墨烯的潜力. Irene等[45]将氯化胆碱和乙二醇以1:2摩尔比混合制备出DES (表面张力为48 mJ m^{-2}, 与其他液相剥离的良溶剂非常相近), 然后将一定量的石墨粉加入适量DES中, 在超声的条件下进行剥离, 得到的黑色分散液再经过滤、离心等步骤以除去未剥离的石墨, 取离心得到的上清液干燥得到石墨烯. 在整个过程中没有化学反应的发生, 因此得到的石墨烯为高品质、无缺陷的石墨烯. 他们还提出不同种类的DESs可能不仅影响石墨烯分散液的浓度, 还会影响石墨烯产品的尺寸大小, 且DESs在剥离后可回收循环使用, 是一种非常绿色环保的溶剂.

3.1.2　电化学方法

电化学方法也可被用来剥离石墨以得到石墨烯片层. 电化学方法具有很多潜在的优点, 诸如工艺简单、过程中易于操作和控制、石墨烯片层表面很少发生氧化且不会引入大量缺陷, 最终得到的产品被广泛应用于成像、传感、染料敏化太阳能电池、电催化剂和燃料电池等方面.

2008年, Liu等[46]利用石墨烯片层的电化学合成得到了IL官能化的石墨烯. 他们将咪唑基ILs (1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐[C_8mim][PF_6]、1-辛基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐[C_8mim][BF_4]、1-辛基-3-甲基咪唑氯化铵[C_8mim][Cl]和[C_4mim][PF_6] 4种ILs)分别与水混合(两者体积比1:1)作为电解液, 在两个石墨棒之间施加15 V电压时, 在反应器底部获得IL官能化的石墨烯的黑色沉淀. 他们推测IL官能化的石墨烯的形成机理是IL阳离子在阴极上还原从而在IL阳离子的C2位置形成自由基(图3), 然后与石墨烯片层的π键电子结合, 但是在随后的研究中这个推测受到质疑. Lu等[47]使用类似的实验方法进一步研究了电化学剥离和官能化的机理, 发现仅在含水量小于10%时得到IL官能化的石墨烯片层. 他们认为水在此过程中被电解成羟基和氧自由基, 氧自由基在边缘部位、晶界和缺陷部位腐蚀石墨阳极, 导致边缘打开, 然后$[BF_4]^-$阴离子嵌入边缘内并引发电极膨胀, 导致在溶液中形成石墨烯片层. 同时作者认为阴极也应该受到自由基的攻击, 像阳极一样被剥离, 然而这种现象在实验中并没有发生. Xu等[48]通过研究IL-水混合电解液中IL的浓度、施加的电压以及IL阴离子(Br^-、Cl^-和BF_4^-)对剥离效果的影响, 提出了在IL溶液中制备石墨烯的机理. 当在石墨电极之间施加电压时, 一些离子会吸附在电极的活性位上产生气体, 气体可以穿透石墨电极层间的间隙空间, 形成气体嵌入的层状材料. 这使得IL可以插入到石墨片层之间, 加速石墨向石墨烯的转换. IL浓度的增加和外加电压的提高都有利于石墨烯的形成, 同时他们还发现在[Bmim]Cl-水电解液或[Bmim]BF_4-水电解液中,

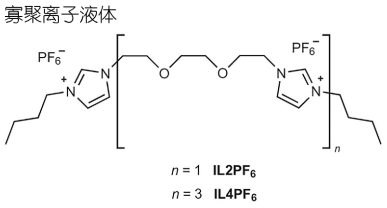


图 2　低聚物ILs IL2PF_6和IL4PF_6的结构式[41]
Figure 2　Structures of ILs IL2PF_6 and IL4PF_6 oligomers [41].

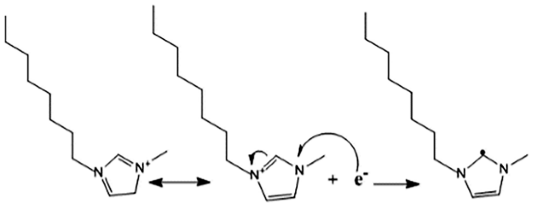


图 3　1-辛基-3-甲基咪唑自由基的形成示意图[46]
Figure 3　Formation of 1-octyl-3-methyl-imidazole radical [46].

石墨阴极也可以被剥离.

Najafabadi等[49]使用低IL含量的新型IL-乙腈(IL-ACN)二元混合电解液剥离制备石墨烯(IL:ACN体积比约为1:50), 在1-丁基-1-甲基吡咯烷酮双(三氟甲基磺酰基)酰胺[C_4mPyrr][Tf_2N]与ACN混合电解液中石墨烯产率为86%. 在电解过程中, 因为石墨阳极与氧化性的[Tf_2N]$^-$阴离子发生反应, 促进IL阴离子嵌入并形成插层. 该方法使用IL含量较低, 由于电解液不含水故电化学稳定性提高, 且由于石墨层间阴离子的有效嵌入, 剥离产率得到提高. 在另一篇文章中, Najafabadi等[50]提出了一种新型的电化学方法, 利用非质子的IL/ACN电解液在阳极和阴极上高效剥离石墨电极, 该方法克服了以往只能在一个电极上剥离, 能量效率较低的缺点. 利用ILs阴阳离子可按需组合的特点, 他们将最有效的阳离子和阴离子嵌入剂结合起来, 最大效率地进行剥离, 同时他们发现两个电极上的剥离对产率有协同作用, 与在每一侧的最佳单电极研究相比, 效率增加了3倍(即总共提高了6倍). Chakrabarti等[51]则通过使用DESs、IL与ACN混合溶剂作为电解液(DES:IL:ACN体积比1:1:30, 其中IL用的是BMPyrrBTA), 降低IL用量来降低剥离的成本, 对4种主要类型的DESs石墨烯剥离的产率和能耗进行了研究. 当使用IV型DES作为ACN中的电解质时, 观察到最高比产率(每单位能耗得到的石墨烯重量)为0.307 g kJ^{-1}的最佳性能. 他们推断, 在尿素(urea)和$ZnCl_2$组成的DES中, Zn^{2+}在ACN中不仅以[$ZnCl_3$]$^-$、[Zn_2Cl_5]$^-$和[Zn_3Cl_7]$^-$的形式存在, 还以[ZnCl(urea)]$^+$、[ZnCl(urea)$_2$]$^+$和[ZnCl(urea)$_3$]$^+$的形式存在, 这些带正电荷的尿素锌配合物嵌入阳极, 促进了剥离的发生.

也有研究将石墨烯电化学剥离放入铝离子电池中进行[52], 在$AlCl_3$和氯化1-甲基-3-乙基咪唑(EmimCl)混合电解液中, 石墨正极被剥离. 当电池经过恒压电解处理时, $AlCl_4^-$、$Al_2Cl_7^-$等阴离子聚集到石墨正极并插入石墨层中, 一部分嵌入的阴离子参与化学反应, 另一部分吸附在石墨层的表面, 在恒定电压电解下, 阴离子被不断吸收并插入正极石墨片层中, 随着石墨片层中阴离子的不断增加, 石墨片层被剥离成多层石墨烯纳米片. 由该方法可得到少于5层的石墨烯产品, 同时它对促进铝离子电池的循环利用具有重要意义.

3.2 离子液晶和新型ILs的设计

3.2.1 离子液晶作为插层剂

通过将IL阳离子烷基链的长度增加至12个或更多个碳, ILs可以转变成近晶态的液晶相. 离子液晶(ILCs)兼具ILs和液晶所固有的性质. 在加热时, ILCs的黏度会有所降低, 从而有助于嵌入石墨片层之间以产生石墨烯片层.

对此, Safavi等[53]使用ILC, 1,1′-二巯基-4,4′-联吡啶双(三氟甲磺酰基)酰胺剥离制备石墨烯. 该ILC在室温下具有近晶态液晶相, 在356℃以下稳定存在. 不同重量比的石墨-ILC混合物在氩气流下在管式炉中加热, 随着温度升高到356℃, ILC的黏度降低, ILC嵌入石墨片层中, ILC插层形成但是并没有石墨片层的脱落. 温度从356℃进一步升高到700℃, ILC分解产生气体, 促进了石墨的剥落和石墨烯的生成. 实验发现, 石墨与ILC重量比为3:7的剥离效率最大. 虽然这种干式石墨烯合成方法具有工业规模化的潜力, 但是由于过程中气体的生成导致得到的石墨烯片层存在缺陷.

3.2.2 功能化离子液体

ILs的阴离子和阳离子种类众多, 可以根据不同的使用需求来进行自由组合, 并且可以通过合成新的功能化的阴离子和阳离子, 形成共同作用于石墨烯剥离的机制.

Yu等[54]设计制备出功能化离子液体(task-specific ionic liquids, TSILs) [C_4mim]$_2$[S_2O_8] (结构式及剥离过程如图4所示), 在750 W超声波清洗仪中超声分散预处理的膨胀石墨(EG), 经过分离得到的石墨烯晶面缺陷很少且光催化性能优良, 表明该TSIL能有效剥离石墨烯. 他们认为这应该归因于阳离子和阴离子在TSIL中的共同作用. 具有咪唑环的阳离子通过非共价作用即π-π堆积作用对膨胀石墨和石墨烯的表面有强亲和力, 并能在相对较低的温度和环境压力下嵌入EG中. 过硫酸盐阴离子在反应体系中起到弱氧化剂的作用, 这可以由在最后的反应混合物中SO_4^{2-}的存在来进一步证实. 膨胀石墨的氧化边缘促进了咪唑阳离子的嵌入. 这种阴离子氧化和阳离子嵌入的协同作用导致膨胀石墨的充分剥离, 并且产物中单层和少层石墨烯片产率较高.

Ager等[55]以三嵌段共聚物和IL, 1-(11-丙烯酰氧基

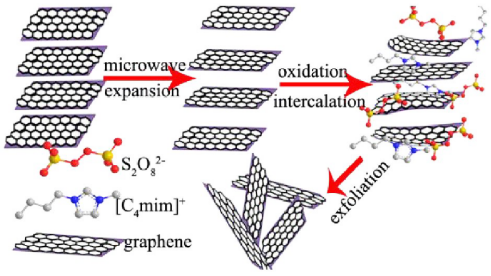


图 4　石墨烯片层的氧化和剥离制备示意图[54]　(网络版彩图)

Figure 4　Oxidation and exfoliation of graphene lamellas [54] (color online).

十一烷基)-3-甲基咪唑溴化物(ILBr)反应得到纳米共聚物乳液(各自结构如图5所示), 并以此作为表面活性剂在水溶液中剥离制备石墨烯, 经过约100 h的超声处理, 发现原始石墨几乎被全部剥离, 即使原始石墨浓度高达50 mg mL^{-1}, 剥离的程度也能达到90%以上, 极大地提高了石墨烯的浓度. 这种分子设计的想法适用于开发多种功能性的ILs, 以用于在溶剂中合成和加工石墨烯.

4　结论与展望

近年来, 液相剥离法制备石墨烯的研究越来越多, 液相剥离法得到的石墨烯也被证实在很多领域都具有很好的应用前景. 但是液相剥离法仍然存在产率低、所用溶剂昂贵、获得的石墨烯在层数和横向尺寸上表现出多分散性、表面活性剂等助剂难以从石墨烯产品中除去等缺点.

本文概述了在各种ILs作为辅助溶剂存在时石墨烯的剥离生产, 强调了使用ILs剥离时阴离子和阳离子可以有多种排列和组合的优点, 体现了剥离生产石墨烯的巨大潜力. 与其他用于碳纳米材料的分散剂形成

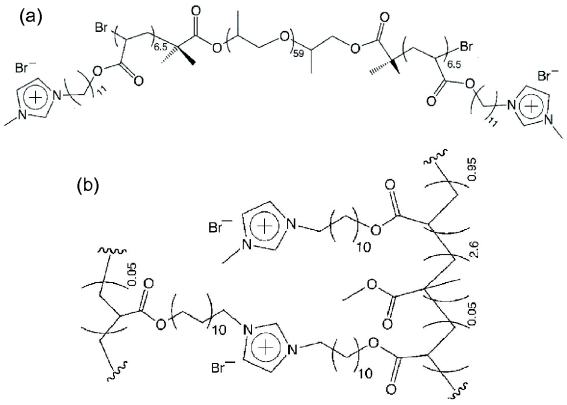


图 5　(a) 三嵌段共聚物结构; (b) 纳米共聚物结构[55]

Figure 5　(a) Structure of tri-block copolymer; (b) structure of nano-copolymer [55].

鲜明对比的是, ILs对石墨烯所固有的优良性质的影响往往不那么突出, 通常可以得到缺陷少、性质优良的石墨烯. 使用ILs作为液相剥离和胶体稳定的溶剂, 其性能优于许多传统溶剂, 但是仍处于起步阶段, 无论是制备所用时间、制备得到的产量, 还是制备工艺的成本, 目前取得的成果均非常有限. 考虑到大规模生产石墨烯的目标, 对石墨烯和ILs组分之间相互作用的更深入的理解是必不可少的, 包括系统地寻找新型的功能性阳离子和阴离子, 以增强它们在石墨片层间的嵌入和扩散; 其次是DESs的进一步研究应用, 鉴于其简单易得的制备过程和出色的剥离效果, DESs应得到更大的关注. 同时, 各种辅助剥离手段对于石墨烯产物的影响也值得被深入调研, 如超声时间、微波辐照功率等条件, 以得到优化的剥离条件. 此外, 这些基本的思路和方法也可以用于二维无机类似物的剥落, 包括BN、MoS_2、WS_2和Bi_2Te_3等, 当然还需要进一步深入的了解.

参考文献

1　Castro Neto AH, Guinea F, Peres NMR, Novoselov KS, Geim AK. *Rev Mod Phys*, 2009, 81: 109–162

2　Bets KV, Yakobson BI. *Nano Res*, 2009, 2: 161–166

3　Balandin AA, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, Lau CN. *Nano Lett*, 2008, 8: 902–907

4　Lee C, Wei X, Kysar JW, Hone J. *Science*, 2008, 321: 385–388

5　Bolotin KI, Sikes KJ, Jiang Z, Klima M, Fudenberg G, Hone J, Kim P, Stormer HL. *Solid State Commun*, 2008, 146: 351–355

6　Zhu L, Zhao X, Li Y, Yu X, Li C, Zhang Q. *Mater Chem Phys*, 2013, 137: 984–990

7　Jiang JW, Wang JS, Li B. *Phys Rev B*, 2009, 80: 113405

8　Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Katsnelson MI, Grigorieva IV, Dubonos SV, Firsov AA. *Nature*, 2005, 438: 197–200

9 Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva IV, Firsov AA. *Science*, 2004, 306: 666–669

10 Zhang L, Zhang Y, Camacho J, Khodas M, Zaliznyak I. *Nat Phys*, 2011, 7: 953–957

11 Pisana S, Lazzeri M, Casiraghi C, Novoselov KS, Geim AK, Ferrari AC, Mauri F. *Nat Mater*, 2007, 6: 198–201

12 Schwierz F. *Proc IEEE*, 2013, 101: 1567–1584

13 Zhao Y, Li X, Zhou X, Zhang Y. *Sensor Actuat B-Chem*, 2016, 231: 324–340

14 El-Kady MF, Shao Y, Kaner RB. *Nat Rev Mater*, 2016, 1: 16033

15 Higgins D, Zamani P, Yu A, Chen Z. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 357–390

16 Reina A, Jia X, Ho J, Nezich D, Son H, Bulovic V, Dresselhaus MS, Kong J. *Nano Lett*, 2009, 9: 30–35

17 Yang W, Chen G, Shi Z, Liu CC, Zhang L, Xie G, Cheng M, Wang D, Yang R, Shi D, Watanabe K, Taniguchi T, Yao Y, Zhang Y, Zhang G. *Nat Mater*, 2013, 12: 792–797

18 Eda G, Fanchini G, Chhowalla M. *Nat Nanotech*, 2008, 3: 270–274

19 Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, Blighe FM, Sun Z, De S, McGovern IT, Holland B, Byrne M, Gun'Ko YK, Boland JJ, Niraj P, Duesberg G, Krishnamurthy S, Goodhue R, Hutchison J, Scardaci V, Ferrari AC, Coleman JN. *Nat Nanotech*, 2008, 3: 563–568

20 Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, Kohlhaas KA, Kleinhammes A, Jia Y, Wu Y, Nguyen SBT, Ruoff RS. *Carbon*, 2007, 45: 1558–1565

21 Ciesielski A, Samorì P. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 381–398

22 Coleman JN. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 3680–3695

23 Alaferdov AV, Gholamipour-Shirazi A, Canesqui MA, Danilov YA, Moshkalev SA. *Carbon*, 2014, 69: 525–535

24 Zhang R, Zhang B, Sun S. *RSC Adv*, 2015, 5: 44783–44791

25 Gayathri S, Jayabal P, Kottaisamy M, Ramakrishnan V. *AIP Adv*, 2014, 4: 027116

26 Tomašević-Ilić T, Pešić J, Milošević I, Vujin J, Matković A, Spasenović M, Gajić R. *Opt Quant Electron*, 2016, 48: 319

27 Pykal M, Šafářová K, Machalová Šišková K, Jurečka P, Bourlinos AB, Zbořil R, Otyepka M. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 11800–11803

28 Hansen C, Skaarup K. *J Oil Colour Chem As*, 1968, 51: 76

29 Hernandez Y, Lotya M, Rickard D, Bergin SD, Coleman JN. *Langmuir*, 2010, 26: 3208–3213

30 Chia JSY, Tan MTT, Khiew PS, Chin JK, Lee H, Bien DCS, Siong CW. *Chem Eng J*, 2014, 249: 270–278

31 Chen J, Shi W, Fang D, Wang T, Huang J, Li Q, Jiang M, Liu L, Li Q, Dong L, Wang Q, Xiong C. *Carbon*, 2015, 94: 405–411

32 Du W, Lu J, Sun P, Zhu Y, Jiang X. *Chem Phys Lett*, 2013, 568-569: 198–201

33 Lotya M, Hernandez Y, King PJ, Smith RJ, Nicolosi V, Karlsson LS, Blighe FM, De S, Wang Z, McGovern IT, Duesberg GS, Coleman JN. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 3611–3620

34 Sun Z, Masa J, Liu Z, Schuhmann W, Muhler M. *Chem Eur J*, 2012, 18: 6972–6978

35 Ma Z, Yu J, Dai S. *Adv Mater*, 2010, 22: 261–285

36 Wang X, Fulvio PF, Baker GA, Veith GM, Unocic RR, Mahurin SM, Chi M, Dai S. *Chem Commun*, 2010, 46: 4487–4489

37 Nuvoli D, Valentini L, Alzari V, Scognamillo S, Bon SB, Piccinini M, Illescas J, Mariani A. *J Mater Chem*, 2011, 21: 3428–3431

38 Bari R, Tamas G, Irin F, Aquino AJA, Green MJ, Quitevis EL. *Colloid Surfs A*, 2014, 463: 63–69

39 Shang NG, Papakonstantinou P, Sharma S, Lubarsky G, Li M, McNeill DW, Quinn AJ, Zhou W, Blackley R. *Chem Commun*, 2012, 48: 1877–1879

40 Abdelkader AM, Kinloch IA. *ACS Sustain Chem Eng*, 2016, 4: 4465–4472

41 Matsumoto M, Saito Y, Park C, Fukushima T, Aida T. *Nat Chem*, 2015, 7: 730–736

42 Li X, Row KH. *J Sep Sci*, 2016, 39: 3505–3520

43 Troter DZ, Todorović ZB, Đokić-Stojanović DR, Stamenković OS, Veljković VB. *Renew Sustain Energy Rev*, 2016, 61: 473–500

44 Liu Y, Chen W, Xia Q, Guo B, Wang Q, Liu S, Liu Y, Li J, Yu H. *ChemSusChem*, 2017, 10: 1692–1700

45 Irene B, Enrique A. Exfoliation of graphite with deep eutectic solvents. US Patent, US20160236939A1, 2016-04-18

46 Liu N, Luo F, Wu H, Liu Y, Zhang C, Chen J. *Adv Funct Mater*, 2008, 18: 1518–1525

47 Lu J, Yang J, Wang J, Lim A, Wang S, Loh KP. *ACS Nano*, 2009, 3: 2367–2375

48 Xu J, Shi Z, Zhang X, Martin Haarberg G. *Mater Res Express*, 2014, 1: 045606

49 Najafabadi AT, Gyenge E. *Carbon*, 2014, 71: 58–69

50 Najafabadi AT, Gyenge E. *Carbon*, 2015, 84: 449–459

51 Chakrabarti MH, Manan NSA, Brandon NP, Maher RC, Mjalli FS, AlNashef IM, Hajimolana SA, Hashim MA, Hussain MA, Nir D. *Chem Eng J*, 2015, 274: 213–223
52 Lei H, Tu J, Yu Z, Jiao S. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 36702–36707
53 Safavi A, Tohidi M, Mahyari FA, Shahbaazi H. *J Mater Chem*, 2012, 22: 3825–3831
54 Yu Y, Han Z, Zhang Y, Dong B, Kong A, Shan Y. *New J Chem*, 2016, 40: 3147–3154
55 Ager D, Arjunan Vasantha V, Crombez R, Texter J. *ACS Nano*, 2014, 8: 11191–11205

Application of ionic liquids on green exfoliation preparation of graphene in large scale

Juan Wu, Lifeng Yan*

Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China
**Corresponding author (email: lfyan@ustc.edu.cn)*

Abstract: Graphene has attracted much attention since it was discoveried for its excellent physical and chemical properties. Thus, it is vital to prepare high-quality graphene in large scale, especially in green methods. Among them, liquid phase exfoliation is a promising method for large-scale preparation of graphene. Green solvent ionic liquid-assisted graphite exfoliation is worthy of much attention, which can obtain monolayer and few-layer graphene, and the yield is nearly two orders of magnitude higher than that of the earlier used organic solvent *N*-methylpyrrolidone. Here, we firstly classified and summarized the various solvents used in liquid phase exfoliation, then based on this, we discussed the application of ionic liquids for the actual exfoliation preparation of graphene. And it provides a reference for seeking strategies which can overcome many of the challenges faced by current liquid phase exfoliation methods in order to develop more efficient green exfoliation systems.

Keywords: graphene, ionic liquid, exfoliation, green

doi: 10.1360/N032018-00029