

· 综述 ·

石墨烯基仿贝壳层状材料的研究进展*

赵晓莉 高 超**

(高分子合成与功能构造教育部重点实验室 浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027)

摘 要 综述了石墨烯基仿贝壳层状材料的研究进展. 其主要构筑方法有层层组装、溶液浇铸、抽滤成膜和液晶纺丝等. 其层间作用力的方式主要有范德华力、氢键、离子配位交联和共价交联等. 由于石墨烯的引入, 石墨烯基仿贝壳层状材料具有优异的显著超越天然贝壳的力学性能, 强度和韧性分别可以达到贝壳的 5 倍和 10 倍以上, 并具有导电、抗化学腐蚀等多种性能.

关键词 石墨烯, 仿贝壳, 砖-灰结构, 复合材料, 液晶纺丝

生物组织和材料在数亿年的进化中找到了合理的结构和成分, 来实现高模量、强度和韧性、轻质的性能^[1-3]. 贝壳珍珠母是其中的优秀代表, 它由约 95% 体积的片状碳酸钙粒子(约 0.5 μm)与约 5% 的柔性生物大分子(20 ~ 50 nm)交替排列形成^[4]. 这种经典的“砖-灰”结构带来了良好的力学性能, 其拉伸强度约 70 ~ 180 MPa, 模量约 10 ~ 80 GPa, 断裂应变约 0.1% ~ 1%. 贝壳复杂的多级结构, 包括矿物桥, 多边形晶粒, 纳米突起、塑形弯曲, 裂缝偏转等(图 1), 展现了自然的智慧和精巧, 极大地启发了人们对于高性能材料的设计和构筑^[5-8]. 长久以来, 仿生被认为是设计和制备具有特定高性能人工材料的一条捷径^[9-14]. 对贝壳的研究极大地丰富了人们对于层状材料和复合材料的认识^[11,15]. 由此, 人们用优化的人工纳米元件, 包括蒙脱土、二氧化硅、氧化铝纳米片, 制备出了力学性能远超过贝壳的人工材料.

石墨烯是一种由单层 sp^2 杂化的碳原子排列成蜂窝状晶体结构的准二维晶体^[16]. 2004 年, 英国曼彻斯特大学物理学家安德烈·海姆和诺沃肖洛夫采用简单的微机械剥离方法从高定向石墨上分离出了单片的石墨烯, 拉开了对石墨烯的实验研究的序幕. 之所以称其为准二维晶体, 是因为不论是基底上的单片石墨烯, 还是悬浮状态的单片石墨烯, 须存在约 1 nm 的平面外的形变(out-of-

plane deformation)^[17]. 正是这些波纹的存在赋予了单片石墨烯的热力学稳定. 石墨烯具有一系列优异的性质, 包括目前所知的最强的抗拉强度(130 GPa)和杨氏模量(1.1 TPa)^[18,19]、较低的摩擦系数^[20]、最高的载流子迁移率($2 \times 10^5 \text{ cm}^2/(\text{V s})$)^[21]、导电率(6000 S/cm)、最高的热导率(5000 W/(m K))^[22]、97.7% 的透光率^[23]. 另外, 石墨烯还表现出室温量子霍尔效应^[24]和 Klein 隧道效应^[25,26]等等. 石墨烯自发现以来, 不断推进着纳米复合材料^[27-29]、能源、传感器、催化、光学器件等领域的进步和革新^[30-35].

具有层状微观结构的石墨烯宏观组装体具有诸多优秀的性质, 包括高强度结构材料、柔性电子器件、传感器、光学器件等^[36,37]. 完美的石墨烯因其面内的 sp^2 杂化结构, 所以在溶液中易发生堆叠且难以溶剂化, 这一属性限制了其分散液操作及应用. 氧化剥离制备的氧化石墨烯(GO)虽然在力学等性能上逊于完美的石墨烯^[38], 但它具有优良的溶液分散性^[39,40], 更强的片间作用力以及与聚合物的界面相互作用力. 此外, 高质量的 GO 已经进入了可规模化制备阶段, 这是完美石墨烯原料目前所无法比肩的优势. 而且, GO 可在化学还原和热还原下部分修复回石墨烯的简单结构, 重新获得其导电导热等多种性能. 基于以上特点, GO 微观及宏观组装体, 包括一维、二维和三维材

* 石墨烯/高分子复合材料专辑; 2014-05-23 收稿, 2014-06-05 修稿.

** 通讯联系人, E-mail: chaogao@zju.edu.cn

料,获得了广泛的研究兴趣.其中,具有优异性能的 GO 基层状材料的制备方法出现了向大规模、连续化发展的态势,展现出了出色的科学价值和工业应用价值.本文主要就基于 GO 的高强度高

韧的仿贝壳层状材料制备这个方面进行总结论述,并介绍了其他功能性石墨烯层状材料的研究成果.

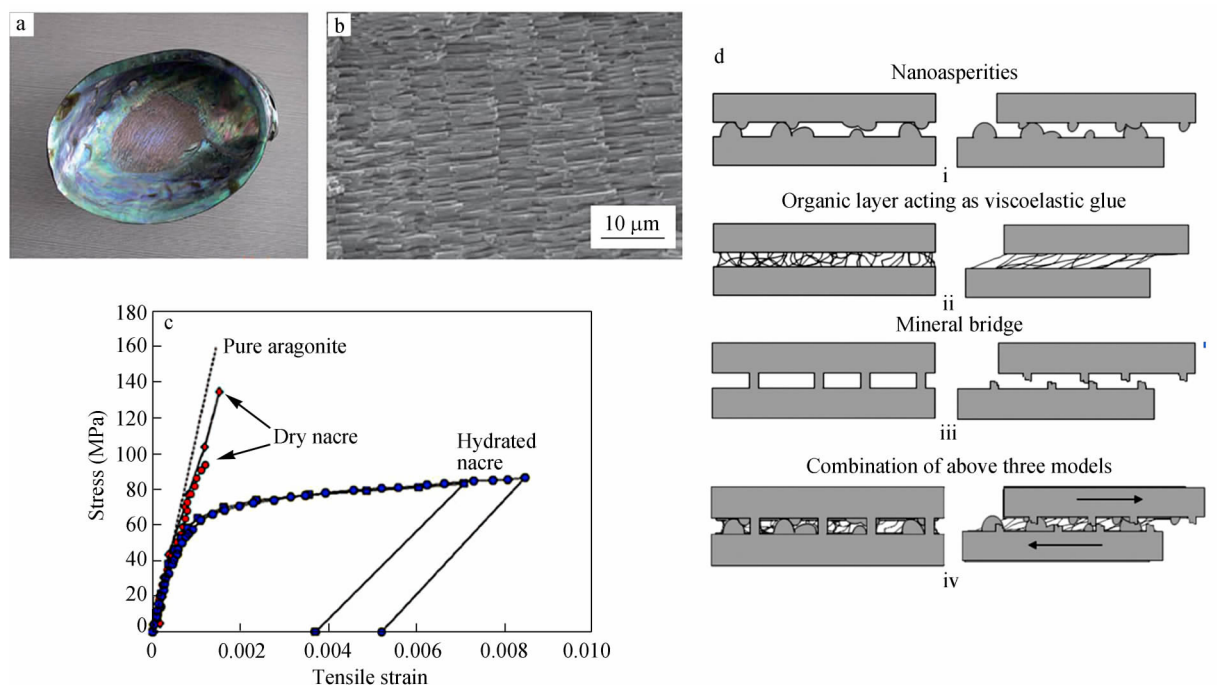


Fig. 1 (a) Photograph of the inner nacreous layer of the abalone shell; (b) SEM image of a fracture surface in nacre^[27]; (c) Experimental tensile stress-strain curve for nacre^[7]; (d) Different models for sliding between tiles in nacles^[5] (Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry)

1 石墨烯仿贝壳材料的构筑方法

目前可剥离得到的 GO 具有超高的轴比,厚度约为 0.8 nm,边长可为几十纳米至几百微米.其面上仍然保留有相当大程度的 sp^2 共轭结构,因而 GO 也容易发生层状堆积.制备 GO 层状材料须减少不规则堆积的发生.对于低浓度的 GO 溶液,可选用层层自组装和抽滤成膜方式.对于高浓度的 GO 溶液,因其本身存在液晶取向,溶液浇铸成膜和液晶纺丝都可以实现较好的层状结构.层层自组装、抽滤成膜和溶液浇铸可以归结为平面基底的导向作用.液晶纺丝可以归结为流场下对 GO 液晶进一步取向作用(图 2).其中液晶纺丝技术是目前唯一可以制备连续石墨烯层状材料的方法.

1.1 层层自组装

层层组装是一种被广泛使用的简便有效地制备层状材料的方法^[9,44].早在 1999 年, Mallouk 小组从 GO 分散液出发采用层层组装方法制备了厚

度可控的 GO-聚丙烯胺盐酸盐复合多层膜^[45].聚丙烯胺盐酸盐所带的正电荷与 GO 所带的负电荷间的相互作用成为层层组装的驱动力.另一方面,GO 上丰富的羟基、环氧基和羧基为氢键驱动的组装提供了可能. Zhang 小组利用聚乙烯醇和 GO 间的氢键作用,采用层层组装制备了聚乙烯醇/GO 复合膜^[41]. TriboIndenter 纳米力学测试系统对膜表面进行了抗压测试,结果表明复合膜相对于纯的聚乙烯醇(PVA)膜的弹性模量提高了 98.7%,硬度提高了 240.4%.

1.2 溶液浇铸

相比层层组装方法,溶液浇铸是更为快捷,更具有工业推广价值的制膜方式. GO 具有良好的溶液分散性,为其液相组装提供了可能.加之它的二维片状性质,高浓度的 GO 水溶液在基底上溶剂挥发后,会自发形成规则的层状结构.这种构筑方法可以简便地实现 GO 与其它纳米粒子或聚合物的复合.

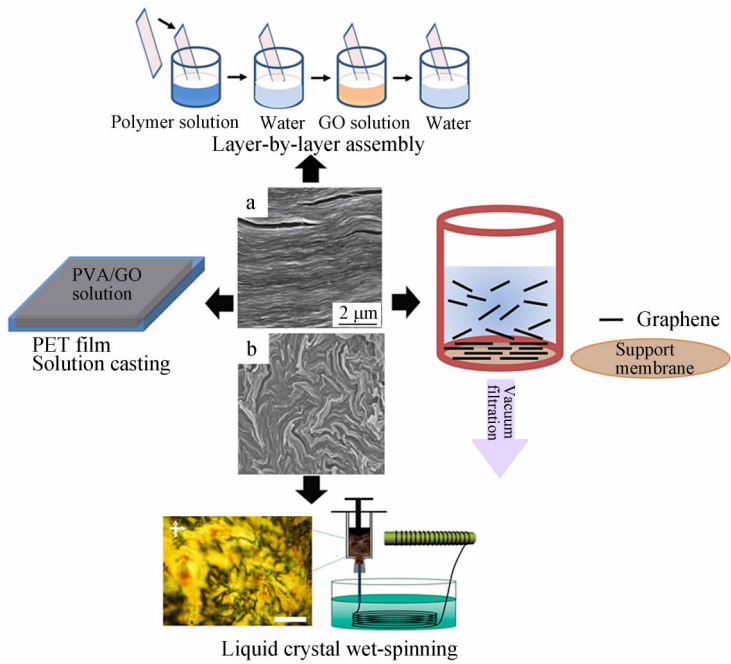


Fig. 2 Scheme of the preparation of graphene layered-structure materials: layer-by-layer assembly, solution casting, vacuum filtration and liquid crystal wet-spinning (Reprinted with permission from Ref. [41], Copyright (2010) American Chemical Society) (Reprinted with permission from Ref. [42]; Copyright (2013) WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim) (Reprinted with permission from Ref. [43]; Copyright (2007) NPG)

1.3 抽滤成膜

抽滤成膜的方式可以认为是一种特殊的溶液浇铸方法.它通过真空抽滤的方式将溶剂除去.相比溶液浇铸,在抽滤过程的流动场中,GO 更易地在平躺在底膜上,继而发生的堆叠也可以更为致密规整.2007 年,Ruoff 课题组首次报道了真空抽滤制备 GO 膜的方法^[46].如图 3 所示,该方法制备得到的 GO 膜的截面在扫描在电镜下显示出非常规整的层状结构.相应的,它实现了更好的力学性能:模量达到了 32 GPa,拉伸断裂强度达到了 120 MPa.同时,GO 膜表现出了非常好的柔性,比

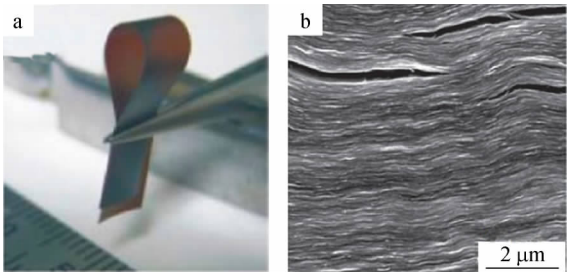


Fig. 3 Morphology and structure of graphene oxide paper: (a) folded, 5-micrometer-thick semitransparent film, (b) high-resolution SEM side-view image of 10-micrometer-thick sample (Rerpinted with permission from Ref. [43]; Copyright (2007) NPG)

如,12 μm 厚的 GO 膜弯曲时候的曲率半径可以低至 0.5 mm.这为 GO 膜进一步加工为柔性功能性材料奠定了良好的基础.真空抽滤的方法可以推广到石墨烯基复合材料的制备,包括与功能性纳米粒子的复合^[47,48]和聚合物的复合^[49,50].

1.4 液晶纺丝

与上面介绍的二维的石墨烯膜不同,石墨烯层状材料同样可以具有一维的纤维的形态.2011 年报道的 GO 分散液的液晶转变的发现催生出了石墨烯液晶纺丝技术^[51~55].Gao 课题组报道了 GO 液晶纺丝技术,引起了广泛的关注与跟进.广义地说,液晶即为可以流动的晶体,是不对称分子或颗粒在一定温度下或达到一定浓度 Φ ($\Phi \approx 4L/D$, L 为厚度, D 为边长或直径)之后,发生自发取向的状态.取向过程中,取向熵的减少由平移熵的增加得到了补偿,所以取向是自发进行的.虽然 GO 片的形状并不像人工合成的非对称分子或者人工剥离出的黏土片那样规整,但是它依然是一种良好的液晶基元,这源于其良好的溶液分散性和非常大的轴比.如图 4 所示,自发形成的 GO 液晶在流场下进一步取向,进入凝固浴中成为凝胶丝.凝胶丝经过受限干燥处理后即可获得致密的结构,GO 片在溶剂缓和挥发过程中发生有效

的层状堆积.从纤维截面的扫描电镜图中可以看出,形成了各个方向的紧密规整的层状畴.在偏光显微镜下,GO 片在各个分散状态下的取向通过液晶的双折射现象显现出来.丝的边缘呈现锯齿状.纤维表面出现沿纤维轴向的褶皱.从纺丝工艺上来说,凝胶丝的牵引,凝固浴配方和纺丝液中胶粒浓度的优化可进一步提高纤维中 GO 片的取向,进而提高纤维的力学性能.目前报道的基于

GO 或者 GO 衍生物的层状结构的纤维的最高的拉伸强度可以达到 $500 \text{ MPa}^{[56]}$.化学还原后 GO (RGO)纤维的导电率达到了 41000 S/m .在与银离子复合之后,导电率达到了 93000 S/m ,电流密度^[57]可达到 7100 A/cm^2 .液晶纺丝是一种连续化生产方式,可以在短时间内制备得到具有层状微观结构 GO 千米级长丝^[42].

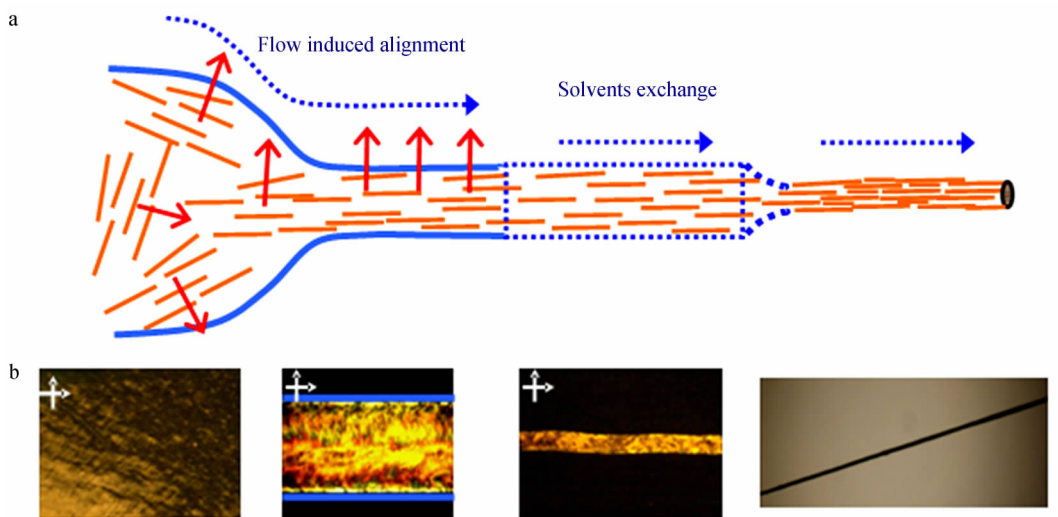


Fig. 4 The cartoon of structural evolution (a) and experimental track under polarized light microscopy in the spinning process (B) The upper row indicates the enhanced alignment process under uniaxial flow during the spinning, from the powder GO LC with different orientation ordering to the regular alignment of the flowing GO LC dope, GO LC gel fibers, and final dried GOFs (Reprinted with permission from Ref. [29]; Copyright (2014) American Chemical Society)

2 石墨烯仿贝壳材料的面内作用力与层间作用力

为了提高基于石墨烯的仿贝壳材料的力学性能,可以有以下几点着眼点.从原料上来说,大片的GO(LGO)层状材料比小片GO制备的层状材料具有更高的韧性和强度.LGO相比小片GO,增加了断裂过程中的能量耗散,所以提高了韧性;增加了片间剪切作用的叠加,从而提高了拉伸强度^[58].从结构上来说,规整致密的排列有助于应力的传递,从而提高其力学性能.从力的作用上来说,增强片间作用力(interlayer interaction)和面内作用力(也可称为片边缘作用力)可以分别提高片间剪切强度与片间断裂强度.力的作用也可以分成共价交联、离子配位交联、氢键作用和范德华作用力.

2.1 还原及热处理

虽然单片GO的力学性能(杨氏模量约 0.5

TPa,抗拉强度 63 GPa)要弱于完美的石墨烯片,但是GO上丰富的官能团赋予了它更大的片间作用力.另一方面,从层间距上来说,普通过滤或者液晶纺丝获得的GO层状材料的层间距约为 0.8 nm ,而石墨烯层状材料的层间距约为 0.34 nm .可见,GO层状材料和RGO层状材料在力学性能上的差异受这两个因素的调控.从实验结果上,目前报道的RGO膜或纤维的拉伸强度和模量均高于其还原前的膜或纤维.

Li课题组将RGO分散液通过真空抽滤形成自支撑膜.该RGO膜经过 220°C 热处理之后,层间距较热处理前更小(图5),这可能是其具有更好力学性能的原因.然而,将未经化学还原的GO膜直接进行 220°C 热处理后,其强度和模量均发生下降,这可能是含丰富官能团的GO在高温下裂解放出气体进而导致堆叠松散引起的^[59].

2.2 共价交联

在植物中,硼酸被广泛使用做多糖的交联剂,

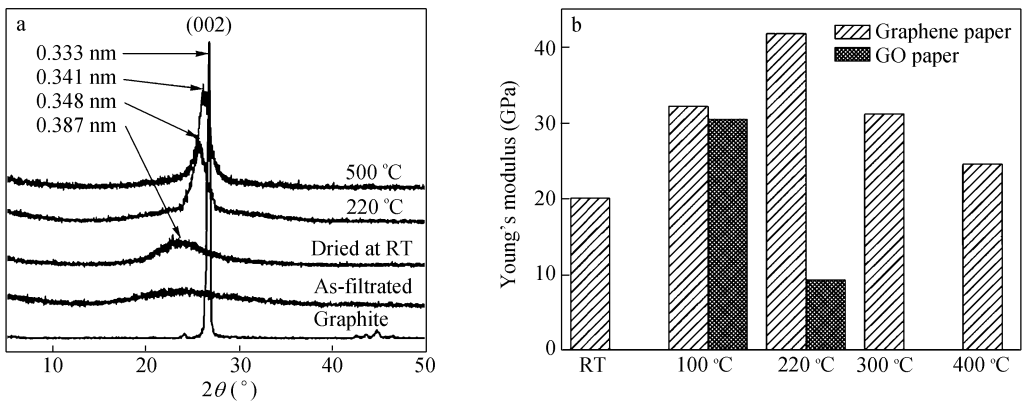


Fig. 5 (a) XRD patterns of graphene paper samples heat-treated at various temperatures, (b) tensile strength of graphene paper strips heat-treated at various temperatures (Reprinted with permission from Ref. [59]; Copyright (2008) WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim)

以稳固细胞结构. Brinson 和 Nguyen 等受此启发, 将硼酸的交联应用到 GO 膜的增强中. GO 片上边缘丰富的羟基为硼酸的交联提供了位点. 交联后, 仅仅痕量的硼酸 (0.0094 wt%) 使 GO 膜的模量提高了 80% .

原位拉曼测试可被用来观察对聚合物基底施加应变时候, 其上的 GO 片的受力 (或应变) 分布^[60], 从而判断 GO 片与聚合物基底的界面是否发生破坏. GO 在拉曼中的 2D 峰、 G^- 峰和 G^+ 峰的位置会随着 GO 片的应变而发生负移. 在界面

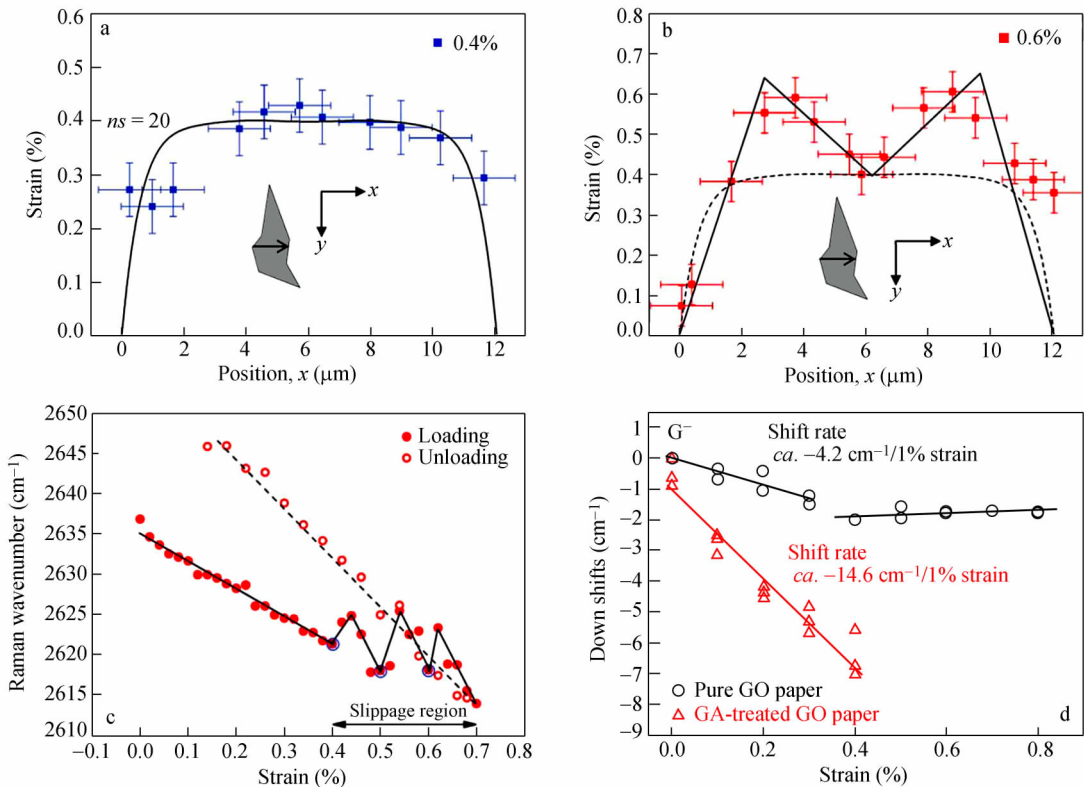


Fig. 6 Distribution of strain in the graphene in the direction of the tensile axis (x) across a single monolayer at 0.4% matrix strain (a) and at 0.6% matrix strain (b); (c) 2D band peak position as a function of strain during loading and unloading; (d) the Raman shifts of G^- band as a function of applied strain for pure GO paper and glutaraldehyde-treated GO paper (Reprinted with permission from Ref. [60], Copyright (2011) American Chemical Society) (Reprinted with permission from Ref. [61]; Copyright (2010) WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim)

发生大的破坏之前,负移波数/应变为定值(图 6(a),6(b),6(c)).

拉曼测试同样可以用来标定 GO 膜中 GO 片间作用力的大小,来判定共价交联的作用的有效程度. 戊二醛与羟基的反应性可被应用到 GO 膜的交联中. 在宏观拉伸测试中,用戊二醛交联后的 GO 膜模量由约 10 GPa 提高至 30 GPa. 如图 6(d) 所示,未交联的 GO 膜的 G^- 负移速率为 $4.2 \text{ cm}^{-1}/1\%$,而戊二醛交联后的 GO 膜为 14.6

$\text{cm}^{-1}/1\%$. 可见交联使得片间作用力得到了增强^[61].

GO 上丰富的羧基可以用来与带羟基的分子发生酯化反应. PCDO 是一个带紫外交联位点、端基为羟基的分子. Tang 课题组将制备的 GO 膜通过酯化反应接枝了 PCDO 分子,再通过后续的紫外交联^[62](图 7). 共价交联后的 GO 膜的断裂能由 0.37 MJ/m^3 增加至 2.52 MJ/m^3 .

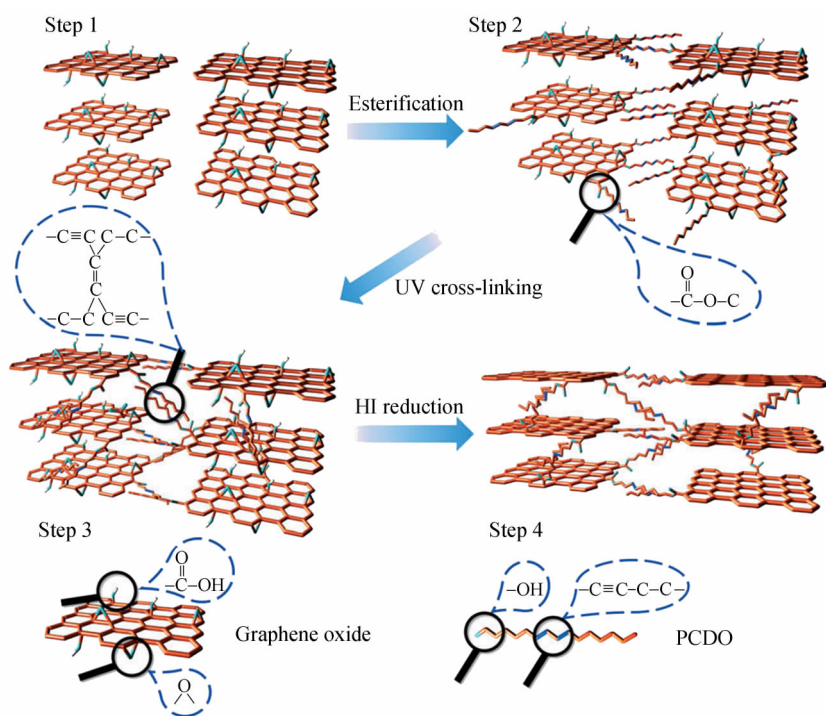


Fig. 7 The fabrication procedure for ultratough and conductive artificial nacre based on GO and PCDO (Reprinted with permission from Ref. [62]; Copyright (2013) WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim)

2.3 离子配位交联

GO 上的醇氧与羧基氧可与二价离子,比如钙离子、镁离子,形成配位键,从而增强层间剪切强度. 理论计算表明,层间的二价离子交联下的层间剪切强度提高至 811 MPa,GO 边缘上的二价金属离子的交联作用下的模量与强度为 57.4 GPa 和 2.85 GPa^[58]. 配位键的能量和强度接近共价键,远大于氢键和范德华力等分子间相互作用.

Ruoff 课题组的实验表明钙离子交联使 GO 膜的拉伸强度由约 80 MPa 提高至约 125 MPa(图 8). 值得注意的是,层间过量的钙离子使得层间距显著增加,反而使得 GO 膜的强度略微下降. 经过纯水抽洗,片边缘起到交联作用的钙离子保留下来,层间过量的钙离子会被洗去^[63].

2.4 氢键网络

蜘蛛丝的超高强度与韧性得益于 β 片晶间强健的氢键网络. 胶原蛋白三螺旋的强度与模量也来自于它的氢键网络. Nguyen 课题组通过实验和计算模拟研究了氢键对于石墨烯层状材料力学性能的影响. 随着水分子的引入,水分子交联起了相邻两片 GO 之间的环氧基团或羟基或羧基,所以引起其宏观组装体力学性能增加. 当水分子超过一定量的时候,片间的氢键虽然还在增加,但是这时候增加的是水与水之间的氢键,这对于片间的强度并没有有益的影响. 所以对于含水 GO 膜的力学性能,水的含量存在一个最优值^[64].

2.5 聚合物的复合

在贝壳经典的“砖-灰”结构中,柔性的聚合物

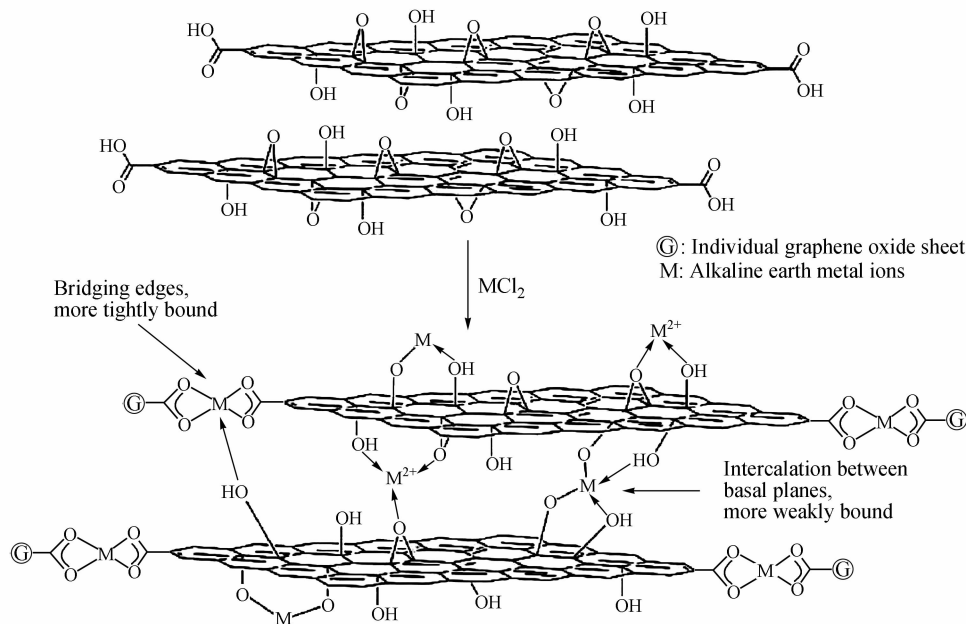


Fig. 8 Models of the M-modified graphene oxide papers: schematic model of the reaction between graphene oxide paper and MCl_2 (M represent Mg and Ca) (Reprinted with permission from Ref. [63]; Copyright (2008) American Chemical Society)

承担了应变,刚性的碳酸钙片承担了应力,从而复合材料表现出更好的韧性。“砖-灰”结构可以认为是增强相与基体相理想分布以实现优秀力学性能的一种结构.在聚合物基石墨烯复合材料中,GO 作为增强相,其在基体中的均匀分散是增强效果好坏的关键^[65].只有均匀的分散,才能实现纳米粒子与柔性基底的界面作用面积和效果最大化,从而起到理想的增强效果.GO 或者 RGO 在基体中的聚集是制备复合材料时候需要克服的问题.Ruoff 课题组通过添加聚苯乙烯磺酸钠^[66]或者与聚合物在还原前混合的方法^[33]来减少石墨烯的层状堆叠制备出石墨烯基复合块体材料.这个理念也被应用到了制备具有仿贝壳结构的石墨烯膜的过程中.

Chen 课题组采用简单的溶液混合的方法制备了 GO-PVA 复合物膜材料.在扫描电子显微镜下,GO 片在 GO-PVA 复合膜中仍然显示出良好的分散性.随着石墨烯含量的不断提高,PVA 复合材料的强度和模量不断上升.当含量为 0.7 wt% 时,复合膜的拉伸强度和模量相比纯 PVA 分别提高了 76% 和 62%.Halpin-Tsai 模型是被广泛使用的描述填料增强的复合材料的模型.这个模型中区分了取向的和无规排列的纳米粒子对复合材料的增强效果.通过比较该模型的预测值与实验结果,可认为石墨烯片在复合材料中发生了有

效的取向^[67].Liao 课题组在约 10 mg/mL GO 浓溶液中溶解 PVA,通过溶液浇铸,室温干燥之后,获得了 GO/PVA 复合薄膜.与一般纳米粒子增强的复合材料相比,该复合薄膜更适合被理解为聚合物增强的 GO 薄膜.在 PVA 含量低于 20 wt% 时候,复合薄膜的拉伸强度随 PVA 含量的增加而增加.PVA 起到了粘结剂的作用,使得 GO 片间作用得以增强^[68].

为制备得到更为严格的“砖-灰”结构的石墨烯复合材料,Gao 课题组着眼于石墨烯聚合物复合片作为基元的层状材料构筑与性能研究.在分散液中,GO 首先吸附或者共价接枝聚合物,再通过溶剂洗去除游离的聚合物.然后将获得聚合物功能化的 GO 通过抽滤成膜或液晶纺丝技术获得了具有优秀力学强度的仿贝壳石墨烯材料.这种组装方式既保证了石墨烯和聚合物不会发生相分离,又获得了较好的石墨烯与聚合物的界面作用.

2.5.1 与超支化分子的复合

Gao 课题组运用富含氢键的超支化分子 (HPG) 制备了仿贝壳结构的石墨烯纤维^[69,70].如图 9 所示,超支化分子的添加量存在一个最优值 (23 wt%).经计算,该配比下,超支化分子恰为在片间形成一个铺满的单分子层,从而起到了最佳的增强效果.复合纤维的拉伸强度达到了 555

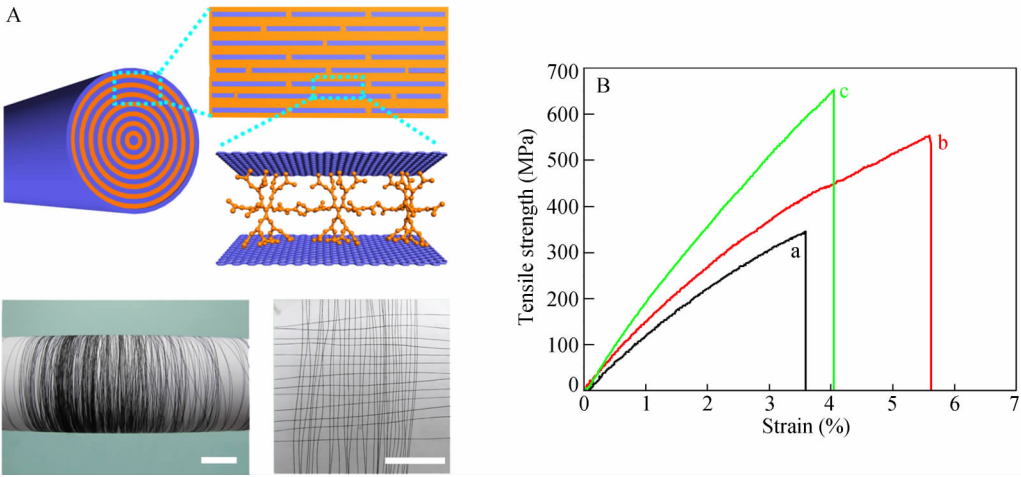


Fig. 9 Wet-spinning assembly of complex LCs into nacre-mimetic fibres with hierarchical structures: (A) photographs of a thirty metres long GGO-HPG fibre and a mat of GGO-HPG fibres made by hand; (B) typical stress-strain curves for neat GGO (a), GGO-HPG (b), and GGO-HPG-GA (c) fibres (The strain rate is 10% per minute.) (Reprinted with permission from Ref. [70]; Copyright (2013) NPG)

MPa, 断裂能为 18 MJ/m^3 . 经过进一步戊二醛交联, 氢键作用转变为共价交联, 拉伸强度提高至 652 MPa, 远远超过了贝壳的强度.

2. 5. 2 与线性聚合物的复合

Gao 课题组将聚合物增强 GO 纤维的方法推广至了线性聚合物, 包括吸附在 GO 上的聚合物 (PVA^[42]) 和共价接枝在 GO 上的聚甲基丙烯酸缩水甘油酯 (PGMA^[71]) 和聚丙烯腈 (PAN^[72]) (图 10). 在 PVA 的存在下, GO 在加热作用下发生一定程度的还原. 在还原的过程中, PVA 吸附在 GO 片上, 协助了还原后分散性下降的 GO 在水中的分散. 同时, PVA 功能化的 GO 又可作为制备“砖-灰结构”石墨烯纤维的理想模块. 实验结果表明,

聚合物相对 GO 的投料比越高, 聚合物在 GO 上的吸附量越大; 相同投料比下, 吸附量不随分子量的改变而发生显著变化, 且复合纤维的强度也不随分子量的变化而变化. 对在共价接枝的例子中, 接枝的聚合物 PAN 或 PGMA 与 GO 片间的界面作用因与 GO 面上的共价键而增强, 因而起到了更好的增强效果. 传统的混合方式往往导致 GO 在聚合物中发生聚集. 将聚合物预先接枝到 GO 片上, 确保了 GO 与聚合物不会出现相分离. 其拉伸强度到了 450 ~ 500 MPa, 并表现出了良好的柔性和韧性. 表 1 小结了目前报道的具有代表性的石墨烯仿贝壳材料的力学性能等.

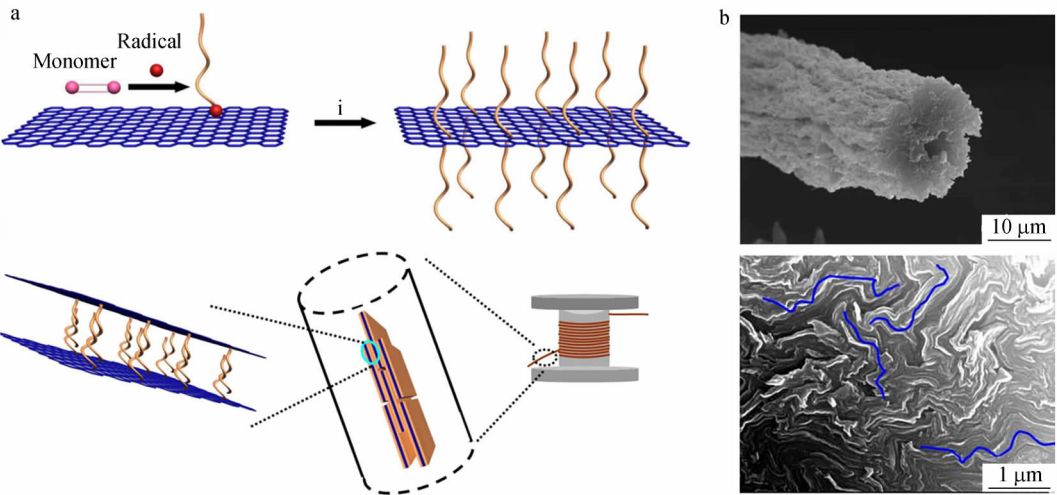


Fig. 10 (a) Synthesis of PgG building blocks and wet spinning assembly approach to PgG fibres; (b) SEM images of the rounded morphology and fracture sections in a top-view direction (Reprinted with permission from Ref. [71]; Copyright (2013) of NPG)

Table 1 The mechanical performance of graphene-based layered materials

Sample	GO or RGO content	Tensile strength (MPa)	Young's modulus (GPa)	Strain at break (%)	Toughness (MJ/m ³)	Conductivity (S/m)	Ref.
Graphene-HPG fiber	0.77	ca. 555	15.9	3.5 ~ 5.6	ca. 18	5.2 × 10 ³	[70]
Graphene-PAN fiber	0.74	452 ± 24	8.31 ± 0.56	4.5 ~ 5.4	4.9		[72]
Graphene-PVA fiber	0.41	162	17.1	1.7 ~ 3.0	4	1.3 × 10 ⁻²	[42]
Graphene-PGMA fiber	0.62	ca. 500	18.8	ca. 3.0	7.8	186	[71]
GO film	1	120	32	0.6	0.35		[43]
RGO film	1	300	42	0.8			[59]
Ion cross-linked GO film	ca. 1	ca. 126	ca. 28.1	0.5 ± 0.06			[63]
Borate cross-linked GO film	ca. 1	ca. 184	ca. 130				[73]
PCDO-crosslinked RGO film		ca. 160		8	2.52		[62]
Graphene-chitosan film	6	ca. 206	ca. 6.3	6.5		1.2	[49]
Graphene-PVA film	0.03	110	4.8	36			[50]
Graphene-silk fibroin film	0.85	ca. 221	ca. 17.2	ca. 1.8			[74]
CaCO ₃ -graphene PVA film	0.45	165	34.1				[75]

3 功能性石墨烯层状材料

3.1 生物相容性

不论是还原前的 GO 还是 RGO 都表现出了良好的生物相容性^[59,68]. 在 GO/PVA 复合膜培养细胞后,细胞数量随时间线性增长. RGO 膜上的细胞培养实验表明,细胞数目翻倍的所需时间与商业上使用的聚苯乙烯组织培养塑料基底上的时间相同,表明了 RGO 膜良好的生物应用前景.

3.2 抗腐蚀性

石墨烯纤维表现出了极佳的抗腐蚀性能. GO/PGMA 复合纤维在 98% 的浓硫酸、1 mol/L 氢氧化钠溶液及多种有机溶剂中浸泡 1 个月后,还能保持浸泡前的强度. 这是由其致密的结构和化学稳定性决定的. 石墨烯纤维优秀的抗腐蚀性使其有望应用于在极端环境中^[71].

3.3 储能器件

石墨烯层状材料在储能材料上也显示出了良好的性能^[76~80]. 石墨烯的高比表面和高导电率的属性赋予了它优异的电容性质. Shi 课题组用 RGO 和聚苯胺纳米纤维抽滤成膜^[47]. 聚苯胺纳米纤维减少了 RGO 片的交叠,使得 RGO 膜中有更多的孔洞可以在电化学过程中被利用. 电化学测试表明 RGO 与聚苯胺的协同效应使得复合物的质量比电容大于各自单独成膜时候的比电容权重之和. 并且, RGO 的层状堆叠赋予了该复合膜一定的强度和柔性. 具有层状结构的石墨烯基纤维电容器也表现出了明显高于碳纳米管基纤维电容器的性能,有望应用于可编织电容器件领域.

3.4 透明电极及光伏应用

单层石墨烯具有 97.7% 的透光率和优良的

导电性. 此外,相比 ITO,石墨烯具有来源广泛和柔性的优势,所以在制备透明电极上显示出了极大的价值^[81]. 层状石墨烯材料亦可应用于光伏器件^[81,82].

3.5 致动器

石墨烯在智能器件上也找到了它的众多应用^[83]. Qu 课题组应用激光辐射不对称还原石墨烯纤维,得到了湿度响应的致动器纤维. 离子液体插层的石墨烯层状材料在 2 V 的电压下产生了 98% 厚度变化的响应^[84].

3.6 过滤膜

层状石墨烯材料在过滤膜中的应用得到了科学界的广泛关注^[85~92]. Geim 等报道了干态的微米级厚度的 GO 膜仅允许水蒸汽分子的通过,不允许其他气体、蒸汽和液体的通过;经过热处理后,脱去大部分官能团的 RGO 膜甚至拒绝水蒸汽分子的通过. 而更小厚度且发生溶胀的 GO 膜显示出了良好的纳滤膜的特点. Gao 课题组报道了 22 ~ 53 nm 厚度的 GO 膜(图 11)可以实现 $2.18 \times 10^{-4} \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 的水通量,并对有机染料分子和无机盐分别有 >90% 和 20% ~ 60% 的截留率. 通过碱洗调节了 GO 分散液的疏水性. 碱洗后的 GO 膜比未经碱洗的 GO 膜更高的水通量,说明水分子在 GO 片间的滑流效应. GO 膜对不同有机染料分子的截留效应符合尺寸筛分的规律. 对不同无机盐的截留效应符合 Donnan 排除效应的规律. 相比普通聚合物过滤膜和 CNT 阵列纳滤膜,石墨烯基纳滤膜在轻质、耐腐蚀、耐热、抗污和经济效应上显示出了其优势.

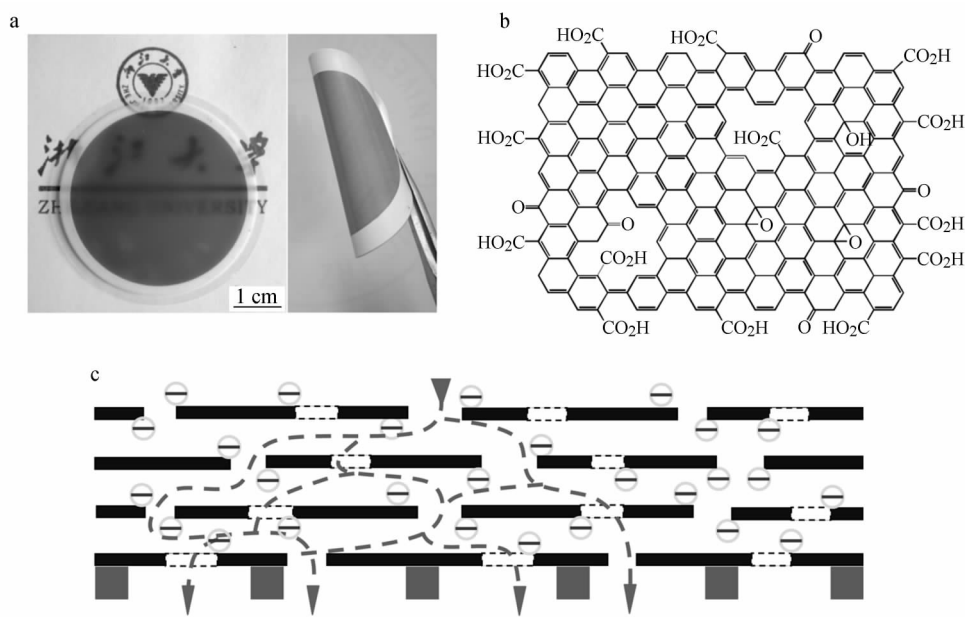


Fig. 11 (a) Transparent graphene nanofiltration film; (b) Scheme of amphipathic GO sheet with a hole; (c) Schematic view for possible permeation route of water molecules going through GO film (Reprinted from Ref. [88]; Copyright (2013) WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim)

4 结论与展望

二维的 GO 片为构筑仿贝壳高性能材料提供了丰富的可能性. 相对矿物纳米片, GO 具有一定的柔性. 同时, 它具有远远超越矿物纳米片的强度、轴比和溶液加工性能. 发展优秀力学性能的 GO 材料即要着力于获得更大尺寸、分布更均一的 GO 原料, 获得更为致密规整的结构和更强的片间作用力. 从这几点出发, 构筑石墨烯层状材料的方法还可以得到进一步的优化. 另外, 石墨烯层状材料力学性能的进一步提高还可以从碳纤维和碳管纤维的研究历程获得启发. 目前石墨烯结构材料对于贝壳的模仿停留在“砖-灰”结构和小分

子交联上, 对于贝壳更为精细的结构的模仿还具有非常大的空间. 一个更为连续化的生产方式也是发展商用品道路上亟待解决的问题. GO 丰富的化学性, 赋予其多种功能化位点^[93~95]. 高导电率、半导体或者半金属性质的 RGO 还可应用于电子、光学、传感器件领域^[96]. 石墨烯层状材料的框架与功能性纳米粒子或聚合物的复合具有极大的潜能^[97,98]. 在复合的同时, 如何实现石墨烯层状材料的力学性能(包括强度和柔性)不妥协于其功能性, 也是一个重要的问题. 因此, 对 GO 层状材料多功能、高性能材料的研究具有广泛和深远的价值.

REFERENCES

- Oaki Y, Imai H. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 6571 ~ 6575
- Meyers M A, Lin A Y M, Chen P Y, Mueco J. *J Mech Behav Biomed Mater*, 2008, 1: 76 ~ 85
- Ji B, Gao H. *Annu Rev Mater Res*, 2010, 40: 77 ~ 100
- Munch E, Launey M E, Alsem D H, Saiz E, Tomsia A P, Ritchie R O. *Science*, 2008, 322: 1516 ~ 1520
- Sun J, Bhushan B. *RSC Adv*, 2012, 2: 7617 ~ 7632
- Barthelat F, Tang H, Zavattieri P, Li C M, Espinosa H. *J Mech Phys Solids*, 2007, 55: 306 ~ 337
- Yao H, Fang H, Wang X, Yu S. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 3764 ~ 3785
- Deville S, Saiz E, Nalla R K, Tomsia A P. *Science*, 2006, 311: 515 ~ 518
- Tang Z, Kotov N, Magonov S, Ozturk B. *Nat Mater*, 2003, 2: 413 ~ 418
- Cheng Q, Li M, Jiang L, Tang Z. *Adv Mater*, 2012, 24: 1838 ~ 1843
- Bonderer L, Studart A, Gauckler L. *Science*, 2008, 319: 1069 ~ 1073

- 12 Wang J, Cheng Q, Tang Z. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 1111 ~ 1129
- 13 Espinosa H D, Juster A L, Latourte F J, Loh O Y, Gregoire D, Zavattieri P D. *Nature Commun*, 2011, 2: 173
- 14 Wang J, Cheng Q, Lin L, Jiang L. *ACS Nano*, 2014, 8: 2739 ~ 2754
- 15 Okada A, Usuki A. *Mat Sci Eng C-Mater*, 1995, 3: 109 ~ 115
- 16 Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A. *Science*, 2004, 306: 666 ~ 669
- 17 Meyer J C, Geim A K, Katsnelson M I, Novoselov K S, Booth T J, Roth S. *Nature*, 2007, 446: 60 ~ 63
- 18 Lee C, Wei X, Kysar J W, Hone J. *Science*, 2008, 321: 385 ~ 388
- 19 Liu F, Ming P, Li J. *Phys Rev B*, 2007, 76: 064120
- 20 Filleter T, McChesney J, Bostwick A, Rotenberg E, Emtsev K, Seyller T, Horn K, Bennewitz R. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 086102
- 21 Bolotin K I, Sikes K, Jiang Z, Klima M, Fudenberg G, Hone J, Kim P, Stormer H. *Solid State Commun*, 2008, 146: 351 ~ 355
- 22 Balandin A A, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, Lau C N. *Nano Lett*, 2008, 8: 902 ~ 907
- 23 Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, Novoselov K S, Booth T J, Stauber T, Peres N M R, Geim A K. *Science*, 2008, 320: 1308 ~ 1308
- 24 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. *Science*, 2007, 315: 1379 ~ 1379
- 25 Young A F, Kim P. *Nature Phys*, 2009, 5: 222 ~ 226
- 26 Neto A C, Guinea F, Peres N, Novoselov K S, Geim A K. *Rev Mod Phys*, 2009, 81: 109
- 27 Zhang Y L, Chen Q D, Jin Z, Kim E, Sun H B. *Nanoscale*, 2012, 4: 4858 ~ 4869
- 28 Cheng Q, Jiang L, Tang Z. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 1256 ~ 1266
- 29 Xu Z, Gao C. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 1267 ~ 1276
- 30 Geim A K, Novoselov K S. *Nat Mater*, 2007, 6: 183 ~ 191
- 28 Geim A K. *Science*, 2009, 324: 1530 ~ 1534
- 29 Huang X, Qi X, Boey F, Zhang H. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 666 ~ 686
- 30 Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H, Kohlhaas K M, Zimney E J, Stach E A, Piner R D, Nguyen S T, Ruoff R S. *Nature*, 2006, 442: 282 ~ 286
- 34 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. *Nature*, 2009, 457: 706 ~ 710
- 35 Stoller M D, Park S, Zhu Y, An J, Ruoff R S. *Nano Lett*, 2008, 8: 3498 ~ 3502
- 36 Yanga M, Houd Y, Kotov, N A. *Nano Today*, 2012, 7: 430 ~ 447
- 37 Xua Y, Shi G. *J Mater Chem*, 2011, 21: 3311 ~ 3323
- 38 Paci J T, Belytschko T, Schatz G C. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 18099 ~ 18111
- 39 Dreyer D R, Park S, Bielawski C W, Ruoff R S. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 228 ~ 240
- 40 Park S, An J, Jung I, Piner R D, An S J, Li X, Velamakanni A, Ruoff R S. *Nano Lett*, 2009, 9: 1593 ~ 1597
- 41 Zhao X, Zhang Q, Hao Y, Li Y, Fang Y, Chen D. *Macromolecules*, 2010, 43: 9411 ~ 9416
- 42 Kou L, Gao C. *Nanoscale*, 2013, 5: 4370 ~ 4378
- 43 Dikin D, Stankovich S, Zimney E, Piner R D, Dommett G H B, Evmenenko G, Nguyen S T, Ruoff R S. *Nature*, 2007, 448: 457 ~ 460
- 44 Li X, Zhang G, Bai X, Sun X, Wang X, Wang E, Dai H. *Nat Nanotech*, 2008, 3: 538 ~ 542
- 45 Kovtyukhova N I, Ollivier P J, Martin B R, Mallouk T E, Chizhik S A, Buzaneva E V, Gorchinskiy A D. *Chem Mater*, 1999, 11: 771 ~ 778
- 46 Dikin D A, Stankovich S, Zimney E J, Piner R D, Dommett G H B, Evmenenko G, Nguyen S T, Ruoff R S. *Nature*, 2007, 448: 457 ~ 460
- 47 Wu Q, Xu Y, Yao Z, Liu A, Shi G. *ACS Nano*, 2010, 4: 1963 ~ 1970
- 48 Kong B S, Geng J, Jung H T. *Chem Commun*, 2009, 2174 ~ 2176
- 49 Wang X, Bai H, Yao Z, Liu A, Shi G. *J Mater Chem*, 2010, 20: 9032 ~ 9036
- 50 Xu Y, Hong W, Bai H, Li C, Shi G. *Carbon*, 2009, 47: 3538 ~ 3543
- 51 Xu Z, Gao C. *Nat Commun*, 2011, 2: 571
- 52 Cong H P, Ren X C, Wang P, Yu S H. *Sci Rep*, 2012, 2: 613
- 53 Xiang C, Behabtu N, Liu Y, Chae H G, Young C C, Genorio B, Tsentalovich D E, Zhang C, Kosynkin D V, Lomeda J R, Hwang C C, Kumar S, Pasquali M, Tour J M. *ACS Nano*, 2013, 7: 1628 ~ 1637
- 54 Jalili R, Aboutalebi S H, Esrafilzadeh D, Shepherd R L, Chen J, Aminoroaya Y S, Konstantinov K, Minett A I, Razal J M, Wallace G G. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 5345 ~ 5354
- 55 Chen L, He Y, Chai S, Qiang H, Chen F, Fu Q. *Nanoscale*, 2013, 5: 5809 ~ 5815
- 56 Xu Z, Sun H, Zhao X, Gao C. *Adv Mater*, 2013, 25: 188 ~ 193
- 57 Xu Z, Liu Z, Sun H, Gao C. *Adv Mater*, 2013, 25: 3249 ~ 3253
- 58 Liu Y, Xie B, Zhang Z, Zheng Q, Xu Z J. *Mech Phys Solids*, 2012, 60: 591 ~ 605
- 59 Chen H, Müller M B, Gilmore K J, Wallace G G, Li D. *Adv Mater*, 2008, 20: 3557 ~ 3561

- 60 Gong L, Kinloch I A, Young R J, Riaz I, Jalil R, Novoselov K S. *Adv Mater*, 2010, 22:2694 ~ 2697
- 61 Gao Y; Liu L-Q; Zu S-Z; Peng K; Zhou D; Han B-H; Zhang Z. *ACS Nano*, 2011, 5:2134 ~ 2141
- 62 Cheng Q, Wu M, Li M, Jiang L, Tang Z. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52:3750 ~ 3755
- 63 Park S, Lee K S, Bozoklu G, Cai W, Nguyen S B T, Ruoff R S. *ACS Nano*, 2008, 2:572 ~ 578
- 64 Compton O C, Cranford S W, Putz K W, An Z, Brinson L C, Buehler M J, Nguyen S T. *ACS Nano*, 2011, 6:2008 ~ 2019
- 65 Zhao X, Zhang Q, Chen D, Lu P. *Macromolecules*, 2010, 43:2357 ~ 2363
- 66 Stankovich S, Piner R D, Chen X, Wu N, Nguyen S T, Ruoff R S. *J Mater Chem*, 2006, 16:155 ~ 158
- 67 Liang J, Huang Y, Zhang L, Wang Y, Ma Y F, Guo T Y, Chen Y S. *Adv Funct Mater*, 2009, 19:2297 ~ 2302
- 68 Li Y Q, Yu T, Yang T Y, Zheng L X, Liao K. *Adv Mater*, 2012, 24:3426 ~ 3431
- 69 Hu X, Xu Z, Gao C. *Sci Rep*, 2012, 2:767
- 70 Hu X, Xu Z, Liu Z, Gao C. *Sci Rep*, 2013, 3:2374
- 71 Zhao X, Xu Z, Zheng B, Gao C. *Sci Rep*, 2013, 3:3164
- 72 Liu Z, Xu Z, Hu X, Gao C. *Macromolecules*, 2013, 46:6931 ~ 6941
- 73 An Z, Compton O C, Putz K W, Brinson L C, Nguyen S T. *Adv Mater*, 2011, 23:3842 ~ 3846
- 74 Huang L, Li Chun, Yuan W, Shi G. *Nanoscale*, 2013, 5:3780 ~ 3786
- 75 Wang X, Bai H, Jia Y, Zhi L, Qu L, Xu Y, Li C, Shi G. *RSC Adv*, 2012, 2:2154 ~ 2160
- 76 Yang X, Zhu J, Qiu L, Li D. *Adv Mater*, 2011, 23:2833 ~ 2838
- 77 Huang T, Zheng B, Kou L, Gopalsamy K, Xu Z, Gao C, Meng Y, Wei Z. *RSC Adv*, 2013, 3:23957 ~ 23962
- 78 Kou L, Huang T, Zheng B, Han Y, Zhao X, Gopalsamy K, Sun H, Gao C. *Nature Commu*, 2014, 5:3754
- 79 Zheng B, Huang T, Kou L, Zhao X, Gopalsamy K, Gao C. *J Mater Chem A*, 2014, 2:9736 ~ 9743
- 80 Zheng Bingna(郑冰娜), Gao Chao(高超). *Polym Bull(高分子通报)*, 2013, (10):171 ~ 1788
- 81 Yin Z, Sun S, Salim T, Wu S, Huang X, He Q, Lam Y M, Zhang H. *ACS Nano*, 2010, 4:5263 ~ 5268
- 82 Guo C X, Yang H B, Sheng Z M, Lu Z S, Song Q L, Li C M. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49:3014 ~ 3017
- 83 Zhao Y, Song L, Zhang Z, Qu L. *Energy Environ Sci*, 2013, 6:3520 ~ 3536
- 84 Lu L, Liu J, Hu Y, Chen W. *Chem Commun*, 2012, 48:3978 ~ 3980
- 85 Huang H, Mao Y, Ying Y, Liu Y, Sun L, Peng X. *Chem Commun*, 2013, 49:5963 ~ 5965
- 86 Wei N, Peng X, Xu Z. *ACS Appl Mat Interfaces*, 2014, 6:5877 ~ 5883
- 87 Joshi R, Carbone P, Wang F, Kravets V, Su Y, Grigorieva I, Wu H, Geim A, Nair R. *Science*, 2014, 343:752 ~ 754
- 88 Han Y, Xu Z, Gao C. *Adv Funct Mater*, 2013, 23:3693 ~ 3700
- 89 Li H, Song Z, Zhang X, Huang Y, Li S, Mao Y, Ploehn H J, Bao Y, Yu M. *Science*, 2013, 342:95 ~ 98
- 90 Nair R, Wu H, Jayaram P, Grigorieva I, Geim A. *Science*, 2012, 335:442 ~ 444
- 91 Sun P, Zhu M, Wang K, Zhong M, Wei J, Wu D, Xu Z, Zhu H. *ACS Nano*, 2012, 7:428 ~ 437
- 92 Kim H W, Yoon H W, Yoon S M, Yoo B M, Ahn B K, Cho Y H, Shin H J, Yang H, Paik U, Kwon S. *Science*, 2013, 342:91 ~ 95
- 93 He H, Gao C. *Sci China Chem*, 2011, 54:397 ~ 404
- 94 Kan L, Zheng B, Gao C. *Chin Sci Bull*, 2012, 57:3026 ~ 3029
- 95 Kou L, Gao C. *Nanoscale*, 2011, 3:519 ~ 528
- 96 Weng Z L, Xu Z, Gao C. *Sci China Chem*, 2014, 57:605 ~ 614
- 97 Huang L, Li C, Shi G. *J Mater Chem A*, 2014, 2:968 ~ 974
- 98 Sheng K, Bai H, Sun Y, Li C, Shi G. *Polym*, 2011, 52:5567 ~ 5572

Progress of Graphene-based Nacre-mimetic Layered Materials

Xiao-li Zhao, Chao Gao *

(*MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization ,
Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

Abstract The strong and tough nacre holds a fine “brick & mortar” structure of an alternate arrangement of inorganic sheets and organic macromolecules. This structure has inspired the design and fabrication of inorganic-organic composite materials for decades. Graphene, with excellent mechanical, electrical, thermal and single atomic layer structure, is the ideal building block for nacre-mimetic materials. Recent progress of graphene-based nacre-mimetic layered materials was highlighted. The main assembling methods are layer by layer assembly, solution casting, filtration and liquid crystal wet-spinning. The main interlayer forces are van der Waals forces, hydrogen bonding, ionic coordination and covalent crosslinking. Graphene-based nacre-mimetic layered materials show much better mechanical properties than nacres. The strength and toughness can reach more than 5 times and 10 times those of nacres, respectively. The composite materials also shows multifunctions, such as electrical conductivity and chemical resistance.

Keywords Graphene, Nacre-mimetic, Brick & mortar, Composite materials, Liquid crystal spinning

* Corresponding author; Chao Gao, E-mail: chaogao@zju.edu.cn