

石墨烯/树状大分子复合材料研究进展*

王雅雯,莫尊理,赵国平,郭瑞斌,胡惹惹,魏晓娇

(西北师范大学 化学化工学院,生态环境相关高分子材料省部共建教育部重点实验室,
甘肃省高分子材料重点实验室,兰州 730070)

摘要: 石墨烯/树状大分子复合材料以其独特的结构和性能优势成为了纳米材料领域一个新的研究热点。综述了近年来石墨烯/树状大分子复合材料的制备及其在传感器、催化和其它一些领域内的应用研究,并展望了这类复合材料的发展前景。

关键词: 复合材料;石墨烯;树状大分子

中图分类号: TB383

文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.1001-9731.2014.22.002

1 引言

自2004年英国曼彻斯特大学的教授 Geim 等用胶带剥离石墨晶体首次获得石墨烯以来^[1],石墨烯即受到了广泛的关注。它是一种以 sp^2 杂化的碳原子紧密堆积成的二维蜂窝状晶格结构的、新型的碳的同素异形体^[2],也是碳材料——零维富勒烯、一维碳纳米管及三维石墨的基本构筑单元^[3]。这种独特的结构使石墨烯表现出了许多优异的性能。例如,石墨烯是已知最薄二维材料的同时也是目前最坚固的材料^[4],理论比表面积高达 $2\ 630\ m^2/g$ ^[5],具有良好的导热性^[6]和高速的电子迁移率^[7]。基于这些性能,石墨烯在生物医学^[8]、能源储存与转化^[9]、催化^[10]等领域都展现出了巨大的应用前景。但石墨烯只有在单层或层数较少的结构下才能更好地展现出这些性能,而由于石墨烯层与层之间存在很强的分子间作用力,易形成不可逆团聚出现层层堆叠现象,从而影响其性能的发挥^[11-12];同时,石墨烯表面呈现化学惰性,很难与有机或无机材料均匀复合,这也极大限制了对石墨烯的开发与应用。

为了更好地利用石墨烯的特性,拓展其应用领域,研究者做了大量的探索^[13]。在石墨烯层与层间引入有机小分子或聚合物不仅可以减弱团聚现象,有助于制得层数较少的石墨烯,而且有机官能团的引入也大大改善了石墨烯在许多溶剂中的溶解性和分散性,被认为是改性石墨烯最有效的途径之一^[14-17]。其中,树状大分子由于其独特的结构和优异的性能引起了人们极大的关注。树状大分子是一类由中心核、枝化单元和末端官能团组成的具有三维构型、高度枝化的大分

子。它们高度支化的结构形成了许多纳米腔体,而末端大量具有反应活性的基团赋予了其良好的增溶性和功能可设计性,相较于其它超支化聚合物,树状大分子的功能基种类及数目精确可控、内部空腔可调、高度对称、结构完美,是一种理想的功能组元^[18]。用树状大分子功能化的石墨烯不仅由于树状大分子在石墨烯层间产生的空间位阻减弱了层间的团聚现象;同时其分散性和溶解性也得到了改善;更重要的是它可以作为有机功能分子和无机纳米粒子良好的载体,为制备多功能、高性能材料构筑了一个宽广的画板。本文综述了近年来石墨烯/树状大分子复合材料的制备及其在传感器和催化领域的应用研究,并展望了这类复合材料的发展前景。

2 石墨烯/树状大分子复合材料的制备

石墨烯化学稳定性高,表面呈惰性状态,很难与其它材料很好的复合。而石墨烯的氧化态—氧化石墨烯(GO)表面含有大量的含氧官能团,如羟基、羧基、环氧基等,可以利用这些官能团与其它材料进行复合,使石墨烯的改性及修饰成为可能^[19-20]。因此,GO是制备石墨烯复合材料的主要起点之一。制备石墨烯/树状大分子复合材料也不例外。目前制备石墨烯/树状大分子复合材料的一般路线是:以GO为石墨烯的前驱体与树状大分子首先通过共价键或非共价键的方式复合,然后借助外界还原剂或树状大分子本身所具有的还原性还原氧化石墨到石墨烯,就得到了石墨烯/树状大分子复合材料。

2.1 基于非共价键复合

通过非共价键来合成石墨烯/树状大分子复合材料主要是利用石墨烯和树状大分子之间存在的氢键、 $\pi-\pi$ Stacking 作用、静电引力等结合在一起。非共价键修饰石墨烯的优势在于可以较为完好地保存石墨烯表面的 sp^2 杂化结构,从而保护其物理化学性能不发生显著变化。

聚酰胺-胺(PAMAM)树状大分子是含有许多亚胺基和羰基的疏水分子。Luo 等将 3.5 代 PAMAM

* 基金项目:国家自然科学基金资助项目(51262027);甘肃省科技支撑计划资助项目(1104GKCA019);甘肃省自然科学基金资助项目(1010RJZA023)

收到初稿日期:2014-03-19

收到修改稿日期:2014-07-29

通讯作者:莫尊理, E-mail: mozl@163.com

作者简介:王雅雯 (1989-),女,甘肃酒泉人,在读硕士,师承莫尊理教授,从事纳米功能复合材料研究。

树状大分子(G3.5-PAMAM)通过其上的亚氨基与GO上的含氧官能团形成氢键来快速自组装到GO层间和表面,然后以此复合材料为模板与AgNO₃溶液混合,利用PAMAM本身所具有的还原性在微波辐射协助下将GO和AgNO₃原位还原合成了石墨烯/PAMAM/银纳米粒子(AgNPs)复合材料。发现该复合材料中石墨烯的缺陷要比单用水合肼还原的要少,且树状大分子的存在不仅有效地控制了AgNPs尺寸的均一性,也改善了AgNPs分散性,平均尺寸为12.5 nm的AgNPs相互分离开来,均匀地分散在石墨烯表面^[21]。

石墨烯和GO均含有大的共轭体系,因而能跟一些带苯环或吡啶环的分子发生 π - π Stacking作用将其吸附到表面^[22]。Chang等首先合成了一种以三苯胺为核,苯并噻二唑为枝,聚环氧乙烷为壳的具有荧光性的树状大分子,然后通过石墨烯和此树状大分子间的 π - π Stacking作用得到了树状大分子修饰的石墨烯,该复合物能够稳定分散在水溶液中至少3个月^[23]。

为了改善石墨烯的水溶性,Yoon等则通过非共价方式将4代和5代聚丙烯亚胺(PPI)树状大分子与GO结合,然后利用该树状大分子和微量的水合肼共同还原得到了水溶性较好的石墨烯,发现,PPI上的末端氨基是使石墨烯获得良好水溶性的关键^[24]。

2.2 基于共价键复合

基于非共价键制备的石墨烯/树状大分子复合材料由于分子间的相互作用力较弱,易受外界条件影响而发生变化。通过共价键结合则可以有效地解决这一问

题。基于共价键复合是指将树状大分子通过牢固的化学键接枝到石墨烯上,其中有两种不同的方式:“grafting from”和“grafting to”。

2.2.1 Grafting from 方式

Grafting from方式一般是指先共价固定树状大分子的中心核到GO的表面,然后在单体的存在下,通过交替的Michael加成反应和酰胺化反应等使枝化单元得以重复,通过控制循环次数得到不同代数、不同末端基团的树状大分子修饰的GO,随后还原即得到了树状大分子修饰的石墨烯。

Hosseini等就以“grafting from”的方式,首先制备出了1,3-二胺功能化的石墨烯,将其作为起始核,通过交替的Michael加成反应和还原反应接枝枝化单元乙二胺,就得到了1-3代PPI树状大分子修饰的石墨烯,如图1所示。然后以此复合材料为基体原位生成了小尺寸、分布均匀的钯钴合金(PdCo)纳米粒子。发现随着树状分子代数的增加,纳米粒子的负载量就越大。且在相同条件下,与PPI单独作为载体时相比,石墨烯/树状大分子复合材料的负载量要大得多^[25]。

Jayakumar等则以酰胺化的石墨烯、乙二胺与丙烯酸甲酯为主要原料合成了石墨烯为核的石墨烯/G1-PAMAM复合材料,随后将这种复合材料通过共价交联固定在金电极的巯基丙酸单层上,并在修饰金纳米粒子后制备了用于检测DNA杂化的传感器,他们发现由于石墨烯与树状大分子间的共价作用在一定程度上减弱了复合材料的电导率,从而影响了电极的灵敏度^[26]。

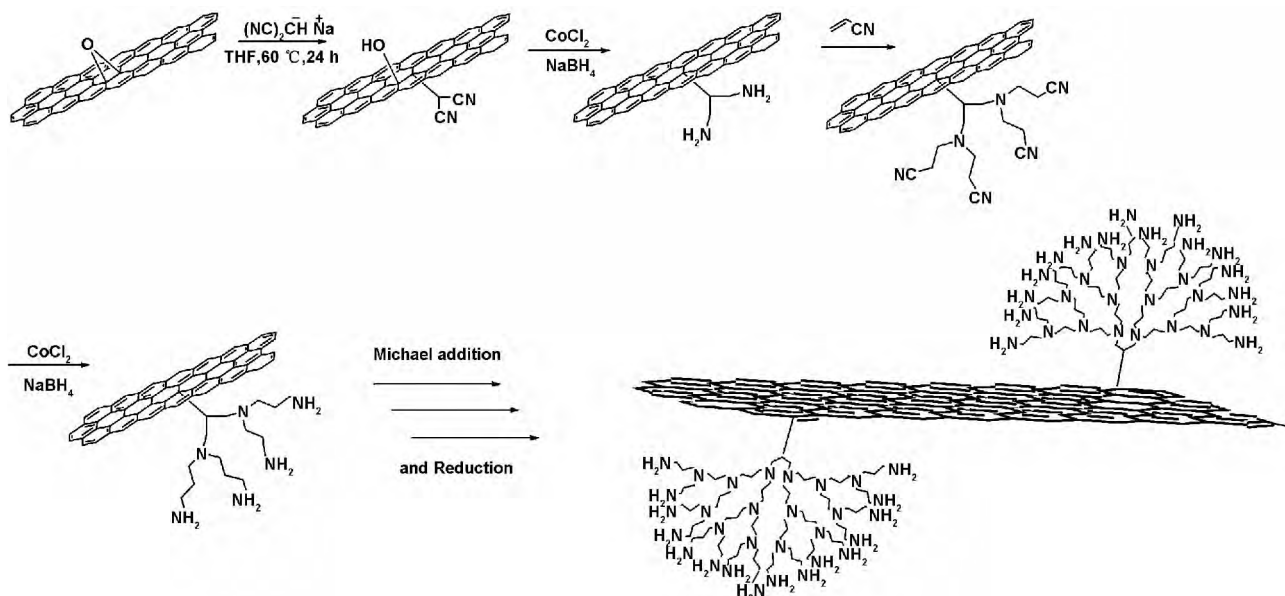


图1 石墨烯表面接枝聚丙烯亚胺树状大分子的合成路线^[25]

Fig 1 Synthesis route of polypropyleneamine dendrimer growth on graphene^[25]

这种方式的优势在于树状大分子的生长不受空间位阻的影响,可有效地进行嫁接,易得到可控的表面覆盖率。但它对反应量和反应条件的要求较高,且接枝于石墨烯上的树状大分子大多在结构上有不同程度的缺陷,从而影响了其性能的发挥。

2.2.2 Grafting to 方式

grafting to方式则是先合成一定分子量的树状大分子,然后利用其上的官能团与GO上的含氧官能团通过酰胺化、亲核取代等反应在石墨烯表面引入特定的树状大分子。该方式制备过程相对简单,可以预先

合成结构规整的、不同代数的树状大分子,然后再与GO共价接枝。这种方法研究者们目前用得较多,也是适合于商业推广的一种方法。

Zhao等将GO酰氯化处理后与苯胺为核、末端为长链烷基的树状大分子通过酰胺化反应一步功能化,

同时还原GO得到不同代数树状大分子修饰的石墨烯复合材料,如图2所示。研究发现该复合材料由于树状大分子的引入不仅减弱了化学还原后的石墨烯出现的重新堆叠现象,而且在许多有机溶剂中都有良好的分散性^[27]。

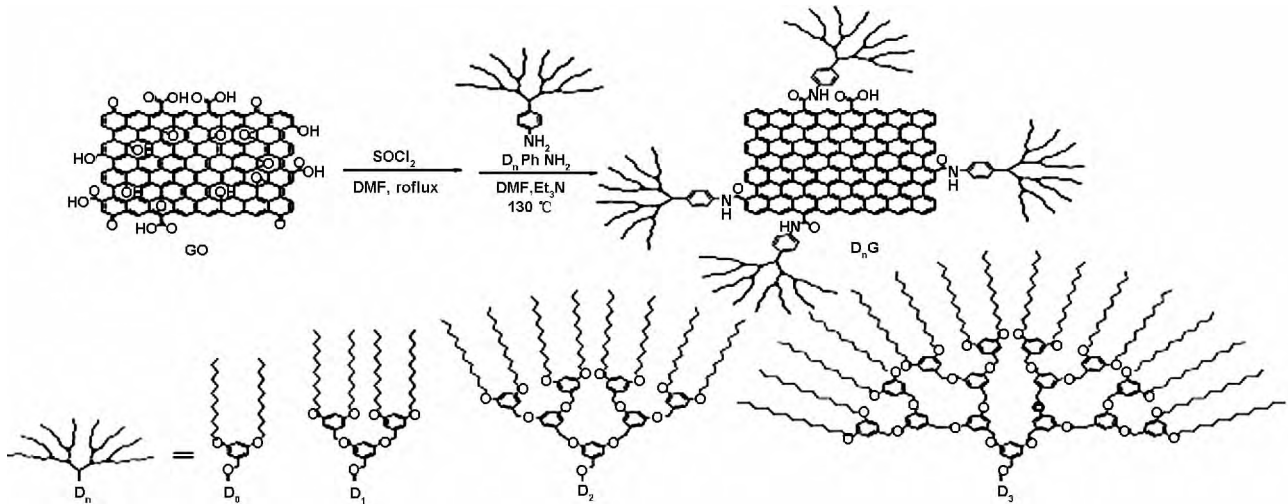


图2 树状大分子功能化石墨烯的合成图解^[27]

Fig 2 Schematic description of the synthesis of dendronized graphene^[27]

利用树状大分子的内部空穴将金属纳米粒子包裹在其中是可控制备小尺寸、分散均匀的纳米粒子的一个重要途径^[28], Kim等将包裹有金属纳米粒子的PAMAM与GO通过氨基和环氧基间的亲核取代反应相结合,随后用水合肼还原即得到了石墨烯/树状大分子/金属纳米粒子复合材料。研究发现,共价接枝并未改变纳米粒子在树状分子中的尺寸和分散性特征。所以,这项研究为制备小尺寸、单分散的金属纳米粒子修饰的石墨烯复合材料提供了一个简单、通用的方法^[29]。Araque等则先在GO表面的羟基上共价固定3-环氧丙基氧丙基三甲氧基硅烷,使GO表面有大量具有反应活性的环氧基,被修饰的GO随后与G4-PAMAM通过氨基与环氧基之间的亲核取代反应共价接枝,同时利用PAMAM还原GO得到树状分子修饰的石墨烯,为树状大分子接枝石墨烯指出了一条新的道路^[30]。

Wate等则首次先通过酰胺化反应将G4-PAMAM以“grafting to”方式嫁接在GO上,然后利用PAMAM末端的氨基与连有Fe₃O₄磁性纳米粒子的谷胱甘肽及一种荧光标示染料发生酰胺化反应相结合,制得一个多组分系统,如图3所示。研究发现,这个多组分系统具有优异的分散性、生物相容性、磁响应性及荧光响应性,是一种可应用于靶向药物传输、细胞成像等生物医学领域的多功能系统。这种复合材料的合成方式为利用石墨烯/树状大分子复合材料的官能团开发多功能的材料有很好的示范作用^[31]。Liu等则以石墨烯为起点,利用中间体——油酸间接地将PAMAM树状大分子以grafting to方式固定在了石墨烯上。他们首先将油酸通过吸附作用与石墨烯相连接,随后利

用油酸上大量的羧基与PAMAM上氨基间的酰胺化反应成功地将树状大分子修饰在了石墨烯上,既避免了直接共价接枝对石墨烯结构及性能带来的影响,又能高密度地将树状大分子接枝在石墨烯上,为制备石墨烯/树状大分子复合材料给出了一个新的设计思路^[32]。

3 石墨烯/树状大分子复合材料的应用研究

3.1 传感器领域

石墨烯/树状大分子复合材料由于石墨烯大的比表面积和高的电导率、树状大分子大量的活性端基和纳米腔体,不仅是固定纳米粒子和酶等活性物质的基体材料;而且还可加速电子转移,放大电子传输信号,是一种可用于制作高灵敏性传感器的理想材料。

Luo等以他们制得的石墨烯/PAMAM/AgNPs作为一种新颖的葡萄糖氧化酶固定基底。此复合材料吸附上葡萄糖氧化酶后修饰的电极对葡萄糖检测显示出了高灵敏度、低检测限(4.5 μmol/L)等好的分析性能,且可防止与人类血液中葡萄糖共存的物质对检测的干扰,在高性能葡萄糖生物传感器方面有很大的应用前景^[21]。

Yuan等则以PAMAM/石墨烯为载体,用氯化血红素/G-四链体作为NADH氧化酶和辣根过氧化酶模拟酶开发了一种新型的三明治型仿双酶适体传感器用于对凝血酶的检测。该适体传感器利用树状大分子功能化的石墨烯来固定电子传递体——硫堇和氯化血红素/G-四链体,发现这些电子传递体具有高的稳定性和生物活性,且石墨烯的存在加速了电子转移过程;同时,他们构建的这个仿双酶系统,可原位生物催化形成

高局部浓度和低传输损耗的 H_2O_2 , 从而达到了放大检测信号的作用。其对凝血酶的检测限低到了 0.1 PM, 有高的灵敏度和宽的检测范围, 与蛋白酶辅

助的双酶适体传感器相比避免了繁琐的标记过程, 为开发简单、高灵敏度的生物分析平台提供了一个理想的候选者^[33]。

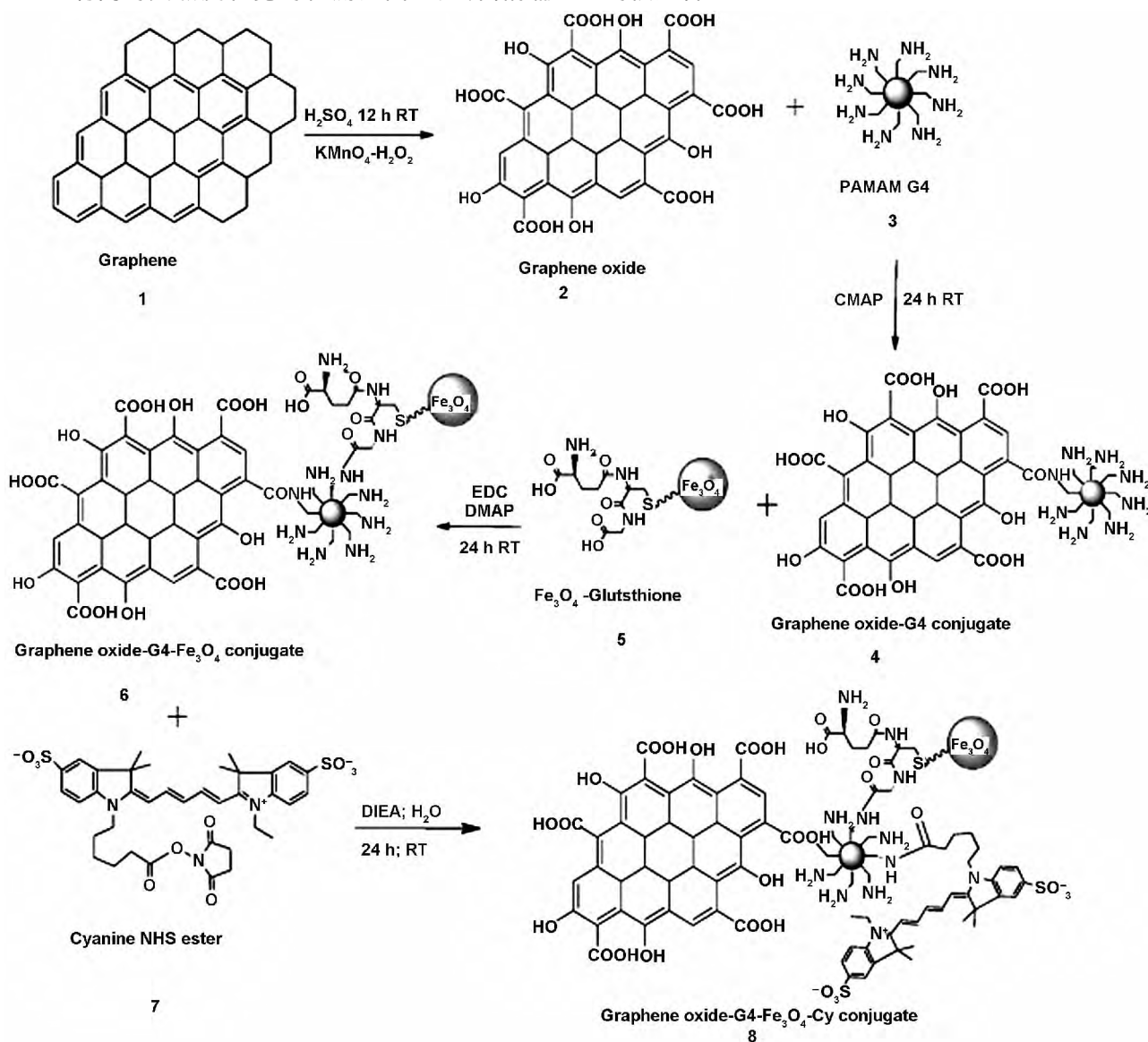


图3 磁性-树状大分子功能化的氧化石墨烯纳米系统合成方案^[31]

Fig 3 Synthesis scheme for magneto-dendritic graphene oxide nanosystem^[31]

Yin 等则将石墨烯和壳聚糖物理共混后修饰在玻碳电极表面, 待干燥后, 直接将 PAMAM 溶液涂覆在其上, 用于检测西药片、人血清及中药材中的芦丁。石墨烯优异的电子传输性能和带正电荷的 PAMAM 与带负电荷的芦丁之间的静电吸附作用协同加快了芦丁和电极表面间的电子转移速率, 使得此修饰电极与其它用于芦丁检测的电极相比具有高的氧化峰电流。且在最优条件下表现出了高灵敏度、低检测限、良好的选择性和重现性, 是一种用于芦丁检测的低成本、高效率、制作简单的检测平台^[34]。

3.2 催化领域

石墨烯超大的比表面积和稳定的化学惰性使其成为了一种备受关注的催化剂载体^[35], 而树状大分子由于其可控制制备小尺寸、分散均匀的金属纳米粒子, 且可利用树状分子的代数调节其内部空腔的大小从而控

制催化剂与反应物的接触, 也已是催化剂载体中的佼佼者^[36]。尽管目前石墨烯/树状大分子复合材料在催化领域的应用研究还相对较少, 但也已展现出了许多诱人的优势, 如可控的催化活性、高负载量及易于分离等。

PAMAM 树状大分子对 Knoevenagel 缩合反应和 Mannich 反应有较好的催化能力^[37], 但反应完成后对 PAMAM 分离却是个难题。Wu 等将 PAMAM 与石墨烯共价接枝得到的复合材料用于催化 Knoevenagel 缩合反应, 发现石墨烯在有机溶剂中的分散性有大的改善, 且随着树状分子代数的增加, 末端氨基增多, 该复合材料的催化能力也显著增加, G6-PAMAM 修饰的石墨烯催化此反应产率达到了 99%。更重要的是, 由于石墨烯的引入, 可以通过离心就能将催化剂从反应体系中分离出来, 这为催化剂的分离节省了时

间^[38]。Shaabani 等则将 PdCo 纳米粒子负载在 PPI 树状分子修饰的石墨烯上,将其用于对 Sonogashira 偶合反应的催化。该复合材料与 Pd、PPI/Pd、PPI/Co 及 PPI/PdCo 相比,呈现出了高的催化活性,这主要是由于在相同情况下石墨烯/PPI 复合材料对金属纳米粒子的负载量要比单独存在的石墨烯和 PPI 树状大分子大得多。在此催化剂催化下,Sonogashira 偶合反应只需在室温、无溶剂、超声协助下就可在短时间内以高产率发生反应,使此反应过程成为了一个简单、绿色的反应过程。值得一提的是,该催化剂可以很快恢复,连续使用几次都没有明显的活性损失,是一种环保、稳定、高效、可循环使用的催化剂^[39]。

石墨烯/树状大分子复合材料不仅在有机反应的催化方面显示出了独特的优势,其在电催化领域也已崭露头角。Hosseini 等发现负载 PdCo 合金纳米粒子的 PPI/石墨烯复合材料对甲酸的电氧化反应有高的电催化能力。与 Pd/PPI/石墨烯、PdCo/石墨烯以及广泛应用的商品催化剂相比,其催化活性和稳定性都要高。该复合材料高的催化活性主要是归结于纳米粒子在载体上小的尺寸、良好的分散性以及合金效应^[27]。

3.3 在其它领域中的应用

除了上述领域,目前的文献报道显示石墨烯/树状大分子复合材料的应用研究已开始涉足到另外一些新的领域,如基因传递和环保领域。

早在 1993 年 Haensler 等就首先报道了 PAMAM 树状大分子用作基因转染剂^[40]。随着研究的深入,人们发现 PAMAM 树状大分子末端基团通过修饰可连接基因等生物活性物质,以相较于脂质体基因载体高的转运效率、优异的稳定性、无免疫原性、在使用剂量下无毒性等优点在这一领域被广为关注^[41]。而其与石墨烯的复合材料在基因传递方面也展现出了巨大的应用前景。Liu 等将 PAMAM 树状大分子通过油酸作为中间体接枝在石墨烯上后研究其对基因的转运效率,发现在最佳条件下,该复合材料有好的生物相容性,且转运效率分别是石墨烯和树状大分子的 13 倍和 3 倍之多^[32]。

利用碳材料特有的吸附性和有机大分子上的官能团来选择性吸附除去污水中的重金属离子是近年来环保领域的一个研究热点^[42]。Zhang 等将 PAMAM 树状大分子共价修饰于 GO 上将其用于吸附水中的 Pb²⁺、Cd²⁺ 等重金属离子,结果表明该复合材料对 Pb²⁺、Cd²⁺ 在 60 min 内的吸附容量分别达到了 568.18 和 253.81 mg/g,是一种非常高效的吸附材料^[43]。

4 结 语

树状大分子修饰的石墨烯因具有相对于石墨烯更好的分散性、水溶性,且结合了树状大分子和石墨烯各

自的特点,具有巨大的应用前景。尽管石墨烯/树状大分子复合材料是一个新兴的研究领域,但在这短短的几年内它的合成和应用研究已取得了较大的进展,特别是以石墨烯/树状大分子复合材料为载体在其上嫁接有机或无机功能材料,为制备多功能、高性能的材料开辟了一条广阔的途径。

但目前对石墨烯/树状大分子复合材料的研究仍处于起步阶段,为充分了解、开发和应用这类新型材料,以下方面还需要做深入的研究:(1) 石墨烯/树状大分子复合材料的制备工艺复杂,反应条件苛刻,成本较高且产率较低,很难实现大规模生产,因此需要不断地优化和改进制备工艺,寻求简单、低成本的制备方法;(2) 扩大石墨烯/树状大分子复合材料的种类,使其向着多元化、系列化、功能化的方向发展;(3) 对于石墨烯/树状大分子复合材料的应用开发,目前仅局限于传感器、催化等领域,还有许多潜在的性能和应用并未被人们所注意到,所以需要进一步探索树状大分子与石墨烯之间协同效应可能产生的新用途。相信随着研究的不断深入,石墨烯/树状大分子复合材料会在更广泛的领域内得到应用,性能也将更加卓越,工艺也将更简单,终将成为多功能、高性能复合材料中的一颗耀眼的明星。

参考文献:

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [2] Rao C N R, Biswas K, Subrahmanyam K S, et al. Graphene, the new nanocarbon[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(17): 2457-2469.
- [3] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(3): 183-191.
- [4] Lee C G, Wei X D, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. *Science*, 2008, 321(5887): 385-388.
- [5] Stoller M D, Park S J, Zhu Y W, et al. Graphene-based ultracapacitors[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(10): 3498-3502.
- [6] Balandin A A, Ghosh S, Bao Wenzhong, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(3): 902-907.
- [7] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene[J]. *Solid State Communications*, 2008, 146(9-10): 351-355.
- [8] Bitounis D, Ali-Boucetta H, Hong B H, et al. Prospects and challenges of graphene in biomedical applications[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(16): 2258-2268.
- [9] Chen Guanxiong, Tan Ziqi, Zhao Yuan, et al. Applications of graphene for energy storage and conversion[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2013, 43(6): 704-715.
- [10] Machado B F, Serp P. Graphene-based materials for catalysis[J]. *Catalysis Science and Technology*, 2012, 2

- (1): 54-57.
- [11] Li D, Müller M B, Gijle S, et al. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets[J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(2): 101-105.
- [12] Shan Changsheng, Yang Huafeng, Han Dongxue, et al. Water-soluble graphene covalently functionalized by bio-compatible poly-L-lysine[J]. *Langmuir*, 2009, 25(20): 12030-12033.
- [13] Kuila T, Bose S, Mishra A K, et al. Chemical functionalization of graphene and its applications[J]. *Progress in Materials Science*, 2012, 57(7): 1061-1105.
- [14] Layek R K, Nandi A K. A review on synthesis and properties of polymer functionalized graphene[J]. *Polymer*, 2013, 54(19): 5087-5103.
- [15] Shen Jianfeng, Hu Yizhe, Li Chen, et al. Synthesis of amphiphilic graphene nanoplatelets[J]. *Small*, 2009, 5(1): 82-85.
- [16] Si Y, Samulski E T. Synthesis of water soluble graphene[J]. *Nano Letters*, 2008, 6(8): 1679-1682.
- [17] Ma Wenshi, Li Ji, Lin Xiaodan. Preparation and characterization of organophilic long-chain alkyl silane functionalized graphene [J]. *Journal of Functional Materials*, 2012, 43(20): 2807-2811.
- [18] Schlüter A D, Rabe J P. Dendronized polymers; synthesis, characterization, assembly at interfaces, and manipulation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2000, 39(5), 864-883.
- [19] Dreyer D R, Park S, Bielawski C W, et al. The chemistry of graphene oxide[J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(1): 228-240.
- [20] Park S, Ruoff R S. Chemical methods for the production of graphenes[J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 5(4): 217-224.
- [21] Luo Zhimin, Yuwen Lihui, Han Yujie, et al. Reduced graphene oxide/PAMAM-silver nanoparticles nanocomposite modified electrode for direct electrochemistry of glucose oxidase and glucose sensing[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2012, 36(1): 179-185.
- [22] Georgakilas V, Otyepka M, Bourlinos A B, et al. Functionalization of graphene; covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(11): 6156-6214.
- [23] Chang W D, Sohn Gyung-Joo, Dai Liming, et al. Reversible adsorption of conjugated amphiphilic dendrimers onto reduced graphene oxide (rGO) for fluorescence sensing[J]. *Soft Matter*, 2011, 7(18): 8352-8357.
- [24] Yoon S, In I. Solubilization of reduced graphene in water through noncovalent interaction with dendrimers[J]. *Chemistry Letters*, 2010, 39(11): 1160-1161.
- [25] Hosseini H, Mahyari M, Bagheri A, et al. Pd and PdCo alloy nanoparticles supported on polypropylenimine dendrimer-grafted graphene; a highly efficient anodic catalyst for direct formic acid fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 247(1): 70-77.
- [26] Jayakumar K, Rajesh R, Dharuman V, et al. Gold nanoparticle decorated graphene core first generation PAM-AM dendrimer for label free electrochemical DNA hybridization sensing[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2012, 31(1): 406-412.
- [27] Zhao Fugang, Li Weishi. Dendronized graphenes: remarkable dendrimer size effect on solvent dispersity and bulk electrical conductivity [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(7): 3082-3087.
- [28] Bronstein L M, Shifrina Z B. Dendrimers as encapsulating, stabilizing, or directing agents for inorganic nanoparticles[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(9): 5301-5344.
- [29] Kim J M, Kim Jungahn, Kim Jooheon. Covalent decoration of graphene oxide with dendrimer-encapsulated nanoparticles for universal attachment of multiple nanoparticles onchemically converted graphene [J]. *Chemical Communication*, 2012, 48(74): 9233-9235.
- [30] Araque E, Villalonga R, Gamella M, et al. Crumpled reduced graphene oxide- polyamidoamine dendrimer hybrid nanoparticles for the preparation of an electrochemical biosensor [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2013, 17(1): 2289-2296.
- [31] Wate P S, Banerjee S S, Jalota-Badhwar A, et al. Cellular imaging using biocompatible dendrimer-functionalized graphene oxide-based fluorescent probe anchored with magnetic nanoparticles[J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(41): 415101-415108.
- [32] Liu Xiahui, Ma Dongmei, Tang Hao, et al. Poly-amidoamine dendrimer and oleic acid-functionalized graphene as biocompatible and efficient gene delivery vectors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2014, 6:8173-8183.
- [33] Yuan Yali, Liu Guangpeng, Yuan Ruo, et al. Dendrimer functionalized reduced graphene oxide as nanocarrier for sensitive pseudobenzene electrochemical aptasensor [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2013, 42(15): 474-480.
- [34] Yin Huanshun, Zhou Yunlei, Cui Lin, et al. Sensitive voltammetric determination of rutin in pharmaceuticals, human serum, and traditional chinese medicines using a glassy carbon electrode coated with graphene nanosheets, chitosan, and a poly(amido amine) dendrimer[J]. *Microchim Acta*, 2011, 173(3-4): 337-345.
- [35] Huang Cancan, Li Chun, Shi Gaoquan. Graphene based catalysts[J]. *Energy and Environmental Science*, 2012, 5(10): 8848-8868.
- [36] Myers V S, Weir M G, Carino E V, et al. Dendrimer-encapsulated nanoparticles: new synthetic and characterization methods and catalytic applications[J]. *Chemical Science*, 2011, 2(9): 1632-1646.
- [37] Krishnan G R, Thomas J, Sreekumar K. Organocatalysis by poly(amidoamine) dendrimers; Knoevenagel and Mannich reactions catalyzed in water [J]. *Arkivoc*, 2009, 29(10): 106-120.
- [38] Wu Tao, Wang Xingrui, Qiu Haixia, et al. Graphene oxide reduced and modified by soft nanoparticles and its catalysis of the knoevenagel condensation[J]. *Journal of*

- Materials Chemistry, 2012, 22(11): 4772-4779.
- [39] Shaabani A, Mahyari M. PdCo bimetallic nanoparticles supported on PPI-grafted graphene as an efficient catalyst for Sonogashira reactions[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 32(1): 9303-9311.
- [40] Haensler J, Szoka F C Jr. Synthesis and characterization of a trigalactosylated bisacridine compound to target DNA to hepatocytes[J]. Bioconjugate Chemistry, 1993, 4(5): 372-379.
- [41] Malik N, Wiwattanapatapee R, Klopsch R, et al. Dendrimers: relationship between structure and biocompatibility in vitro, and preliminary studies on the biodistribution of ^{125}I -labelled polyamidoamine dendrimers in vivo [J]. Journal of Controlled Release, 65(1-2): 133-148.
- [42] Peñas-Sanjuán A, López-Garzón R, López-Garzón J, et al. Preparation of a polyalkylamine surface-functionalized carbon with excellent performance as a Pd(II) scavenger[J]. Carbon, 2012, 50(6): 2350-2352.
- [43] Zhang Fan, Wang Bo, He Shengfu, et al. Preparation of graphene-oxide/polyamidoamine dendrimers and their adsorption properties toward some heavy metal ions[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2014, 59(5), 1719-1726.

Research progress on graphene/dendrimers composites

WANG Ya-wen, MO Zun-li, ZHAO Guo-ping, GUO Rui-bin, HU Re-re, WEI Xiao-jiao

(Key Laboratory of Eco-Environment-Related Polymer Materials, Ministry of Education of China, Key Laboratory of Polymer Materials of Gansu Province, College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: Graphene/dendrimers composites has been attracting more and more attention from nanomaterial science due to its unique structure and outstanding properties. In this review, we present the current status in the studies for the preparation of graphene/dendrimers composites and its application in the field of sensors, catalysis and other areas in recent years. The main research direction and development trend are also discussed.

Key words: composites; graphene; dendrimers

(上接第 22005 页)

- [53] Walkowiak M, Waszak D, Gierczyk B, et al. Impact of selected supramolecular additives on the initial electrochemical lithium intercalation into graphite in propylene carbonate[J]. Cent Eur J Chem, 2008, 6(4): 600-606.
- [54] Walkowiak M, Waszak D, Schroeder G, et al. Enhanced graphite passivation in Li-ion battery electrolytes containing disiloxane-type additive/co-solvent [C]// Czech Republic; 10th Annual Meeting on Advanced Batteries and Accumulators (ABA-10), 2009. 2213-2218.
- [55] Walkowiak M. Siloxane-impregnated graphite anode for Li-ion cells with PC-based electrolytes[J]. Int J Electrochem Sci, 2011, 6(3): 684-690.
- [56] Inose T, Tada S, Morimoto H, et al. Poly-ether modified siloxanes as electrolyte additives for rechargeable lithium cells[J]. J Power Sources, 2006, 161(1): 550-559.
- [57] Takeuchi T, Noguchi S, Morimoto H, et al. Carbonate-modified siloxanes as solvents of electrolyte solutions for rechargeable lithium cells[J]. J Power Sources, 2010, 195(2): 580-587.
- [58] Li L L, Li L, Wang B, et al. Methyl phenyl bis-methoxydiethoxysilane as bi-functional additive to propylene carbonate-based electrolyte for lithium ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2011, 56(13): 4858-4864.

The progress in exploration of organosiloxane used in the electrolyte to improve the lithium batteries' safety performance

LI Yue-jiao^{1,2}, LI Ya-jing¹, WU Feng^{1,2}, CHEN Shi^{1,2}

(1. Beijing Key Laboratory of Environmental Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. National Development Center of High-tech Green Material, Beijing 100081, China)

Abstract: Organosiloxane has a high-temperature resistant and stable character which was the result of its structure. Introducing organosiloxane into the electrolyte of lithium batteries, the safety performance will be improved significantly. In this paper, recent research progress on application of organosiloxane in polymer electrolyte and liquid electrolyte is systematically reviewed, including serving as the component of polymer electrolyte, as well as solvent or additives in liquid electrolyte. Besides, the results of our research team focus on the exploration of new organosiloxane compounds for Li-ion batteries electrolyte in late years are elaborated. Furthermore, the current problems and the corresponding research directions are also discussed.

Key words: organosiloxane; Li-ion batteries; electrolyte; safety performance