

石墨烯纤维研究进展

史妍¹, 曲良体²

1. 南京理工大学科学技术研究院, 南京 210094
2. 北京理工大学化学学院, 北京 100081

摘要 石墨烯具有独特的电学和力学等性能。宏观的石墨烯纤维由纳米级的石墨烯组装而成, 其集成了微观石墨烯的突出性能, 因而不仅具有常规纤维的柔韧性可用于纺织物, 同时具有轻质、可成型加工及易于功能化等显著优势。概述了石墨烯纤维研究方面的最新进展, 包括其可控制备技术、功能化及其在柔性纤维器件如驱动器、机器人、光伏电池、电容器等方面的应用。

关键词 石墨烯; 纤维; 可控制备

中图分类号 TQ342⁺.749

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.03.017

Recent progress in graphene fibers research

SHI Yan¹, QU Liangti²

1. Academy of Science and Technology, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China
2. School of Chemistry, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

Abstract Graphene fiber (GF) integrates the remarkable properties of individual graphene sheets into useful, macroscopic ensemble, which possesses the characteristics such as mechanical flexibility for textiles while maintaining the advantages over conventional carbon fibers such as low cost, light weight, shapeability, and ease of functionalization for various applications. This paper summarizes the significant advances in GFs during recent years, including the tunable and controllable preparation of GFs with functionality and their remarkable applications to unconventional devices, such as flexible fiber-type actuators, robots, motors, photovoltaic cells and supercapacitors.

Keywords graphene; fiber; controllable preparation

碳纤维因其质量轻、机械强度大及性能稳定的特点在生活中被广泛使用。但仍存在成本高、脆性高等缺点。石墨烯是一种由碳原子构成的单层蜂窝状结构的新材料, 是其他维度碳材料的构造基础^[1]。石墨烯具有很多独特的性质, 如高电子迁移率^[2]、高导热系数^[3]、良好的弹性和刚度等^[4]。因此, 将石墨烯组装为宏观的功能结构如纤维等, 是实现石墨烯实际应用的重要途径。

石墨烯为纳米片状结构, 因此石墨烯很容易通过溶液过滤法得到二维石墨烯膜, 或者通过水热法得到三维石墨烯块状体^[5]。因为化学法合成的石墨烯尺寸和形状不规则, 并且

层与层之间的堆叠易松动, 似乎很难将微观纳米级的石墨烯片直接组装成宏观的石墨烯纤维。

近年来成功合成石墨烯纤维的例子及其在某些特殊应用上发挥的重要作用激发了人们的研究兴趣。一维石墨烯纤维不仅是对二维薄膜和三维石墨烯块的补充, 而且对纺织功能材料和器件的发展具有十分重要的作用。本文中将对石墨烯纤维的研究现状和发展进行综述和展望。主要讨论石墨烯纤维的可控制备、功能性修饰及其在非传统器件(如柔性纤维状驱动器、机器人、马达、光伏电池和超级电容器)等方面的应用。

收稿日期: 2014-09-25; 修回日期: 2014-10-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(21325415, 21174019)

作者简介: 史妍, 助理研究员, 研究方向为科学技术与工程管理, 电子信箱: sy_8604@163.com; 曲良体(通信作者), 教授, 研究方向为材料化学, 电子信箱: lqu@bit.edu.cn

引用格式: 史妍, 曲良体. 石墨烯纤维研究进展[J]. 科技导报, 2015, 33(3): 99-104.

1 石墨烯纤维的制备

1.1 液晶相湿法纺丝法

研究发现,可溶性氧化石墨烯片可以形成液晶相,呈现片状排列或螺旋结构,这使制备宏观石墨烯纤维成为可能^[6]。这种液晶结构能够使氧化石墨烯在足够高的浓度下分散,适合高效凝结成型。Gao等^[6]用注射器将石墨烯分散液注射到质量分数为5%的氢氧化钠/甲醇溶液中,制成了均匀的氧化石墨烯纤维。然后,采用氢碘酸化学还原的方法,得到了石墨烯纤维。尽管该方法制得的纤维强度有待提升,但这种湿法纺丝法具有大规模生产石墨烯纤维的潜能。Yu等^[7]随后证明可以用氧化石墨烯悬浮液做为原料,流体纺丝后经化学还原制备石墨烯纤维,并提出了卷曲-折叠构造氧化石墨烯纤维的机理。该湿法纺丝技术促进了石墨烯与其他有机、无机材料复合纤维的多功能化发展。用氧化石墨烯湿法纺丝的方法见文献[8]、[9]。

湿法纺丝制得的氧化石墨烯纤维拉伸强度相对较低,这与纤维轴向的氧化石墨烯层的内部排列有关。为了解决这一问题,Tour研究组用大片氧化石墨烯(平均直径22 μm)做为湿法纺丝的原料合成纤维^[10]。结果表明,这样制得的纤维拉伸模量比之前的方法高出一个数量级,纤维具有100%的高打结率。

通过改进湿法纺丝过程,Qu研究组发明了一种“双毛细管同轴纺丝法”,该方法能够连续生产形貌可控的中空石墨烯纤维^[11]。图1展示了实验装置及制备过程。因为高黏性的氧化石墨烯悬液能够直接鼓泡,所以可以精确调节氧化石墨烯纤维的形貌。例如用压缩空气代替内管的液体,可以生成中空石墨烯“项链”状纤维。

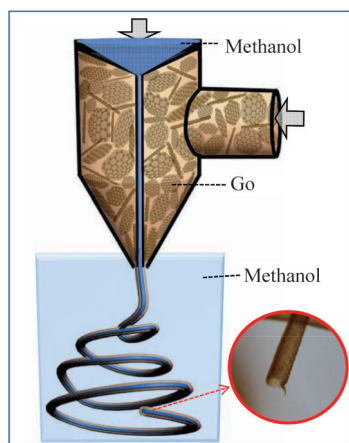


图1 双毛细管同轴纺丝法制备石墨烯管

Fig. 1 Schematic illustration of the setup that uses a dual-capillary spinneret to directly spin graphene tubings

1.2 限域水热组装法

由于层间的强 $\pi-\pi$ 相互作用,水热处理的氧化石墨烯会自发形成石墨烯的网状结构。Qu研究组发明了一种限域水热组装法^[12],可以直接用氧化石墨烯溶液在管式反应器中加

热制成石墨烯纤维。例如,以毛细玻璃管作为反应器,将8 mg/mL的氧化石墨烯悬液注射到玻璃管中,封闭玻璃管两端后在230°C烘焙2 h就获得与玻璃管形貌一致的石墨烯纤维。纤维直径5~200 μm可调,长度数米(图2)。由于水热过程中石墨烯层间的强相互作用,自组装形成的石墨烯纤维强度较高,可以达到180 MPa。

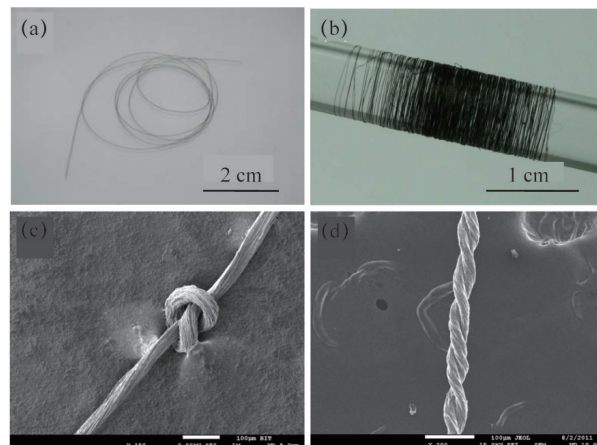


图2 限域水热制备的石墨烯纤维(a)、(b)及打结(c)缠绕(d)结构

Fig. 2 Graphene fibers (a), (b) and the knotted (c) and twisted (d) structures

在水热组装方法的基础上,又发展了“双重限域组装法”实现直径可控的中空石墨烯纤维^[13]。以一个可去除的线型模板(如铜线等)为核,在毛细管中水热组装石墨烯,最终,除掉模板即得到中空石墨烯纤维。通过改变纤维模板的数量,可以得到多通道中空石墨烯纤维。

1.3 化学气相沉积法(CVD)辅助合成

Zhu研究组发明了一种用化学气相沉积(CVD)法生长的石墨烯膜直接抽出石墨烯纤维的“直拉法”^[14]。该方法首先将石墨烯膜从生长基底上转移到有机溶剂(如乙醇)中,然后用镊子从溶剂中抽出纤维结构的石墨烯。在该过程中,溶剂的表面张力和蒸发速率对石墨烯纤维的结构有很大影响。该方法制得的石墨烯纤维导电率很高,可以达到约1000 S/m,但不适用于大规模生产。同一研究组还利用CVD法直接在铜网上生长石墨烯^[15],然后用氯化铁的盐酸溶液刻蚀掉铜网,得到网状中空石墨烯纤维,即石墨烯编织物。这种编织物可以转移到聚二甲基硅氧烷基底上形成复合膜并用于各种器件中。

1.4 氧化石墨烯的自发还原及组装

除了上述借助CVD方法外,可以通过基底辅助还原和组装氧化石墨烯的方法在铜线上自发合成中空石墨烯纤维^[16]。该方法比较温和而且有效。在这一过程中,活泼金属基底失去电子被氧化成金属离子,同时氧化石墨烯得到电子被还原。该方法不需要加入任何还原剂,可以在任意导电基底上

还原氧化石墨烯,并使其在基底上有序聚集,如活泼金属基底锌、铁、铜,惰性金属金、银、铂,半导体硅片,非金属碳膜,以及导电玻璃(ITO)等。

1.5 碳纳米管纱丝

以碳纳米管制成的石墨烯纳米带^[17]为基础, Baughman等^[18]用化学拉拽法从高度排列的碳纳米管膜上拉出石墨烯纳米带纱网,然后干燥收缩成丝。该方法将原始多壁碳纳米管逐层放到聚四氟乙烯框架上,通过溶液氧化获得氧化石墨烯纳米带。采用不同的还原方法可以调节其含有的官能团,以提高相应的机械、电学及电化学性质。实际上,氧化石墨烯纳米带和还原的石墨烯纳米带可以分散到高浓度氯磺酸中,形成各向异性的液晶相用于湿法纺丝制石墨烯纤维^[19]。

1.6 其他组装方法

上述方法提供了多种途径合成各种石墨烯纤维,除此之外还有一些其他的方法。Kim等^[20]用电泳组装法制成还原的氧化石墨烯纳米带纤维。该方法用石墨针做正极,将其插入含有石墨烯纳米带的胶体溶液中。通过向电极间加上恒定电压(1~2 V),在石墨针提拉过程获得石墨烯纤维。该方法与之前提到的直接拉拽法类似,但产率低,不适合大规模生产。Xu等^[21]采用溶液自组合法用氧化石墨烯溶液在气液界面组装成氧化石墨烯纤维,该方法依托于静电斥力、范德华力以及 π - π 堆积作用。在自组装及超声过程中,样品逐渐从原始的石墨粉转变成氧化石墨烯片,再过渡到氧化石墨烯纤维及纯净的氧化石墨烯纤维膜。尽管该方法的机制还需要进一步研究,但其纤维直径小(1~2 μm),长几百微米,是短石墨烯纤维规模化生产的一个潜在简单途径。

各种途径提供了不同类型石墨烯纤维的制备方法,为石墨烯纤维的进一步功能化及应用提供了材料基础。

2 功能化复合

2.1 与功能组分的复合

在石墨烯纤维中嵌入功能组分有助于实现其在重要器件如传感器及电子纺织物中的应用。无论是原位复合还是先合成后嵌入功能组分,石墨烯纤维为各种独特性质的功能材料提供了一个好的附着平台。例如,在石墨烯纤维中原位掺入四氧化三铁(Fe_3O_4)纳米颗粒可以合成磁性纤维^[12]。这种磁性纤维具有良好的机械柔韧性及灵敏的磁响应。

二氧化钛(TiO_2)纳米颗粒的掺杂是一个典型的先合成后功能化的示例^[2]。将初步合成的石墨烯纤维浸泡于 TiO_2 悬浊液中,震荡待 TiO_2 纳米颗粒嵌入石墨烯片层中,干燥及退火后,即获得具有良好光电流响应特性的石墨烯纤维。表明在 TiO_2 纳米颗粒和石墨烯片层之间通过光激发产生了电子/空穴对,从而证明这种材料在光电探测器、光催化剂及光伏电池等的应用。

为了提高石墨烯纤维的导电性, Gao等^[22]通过湿法纺丝制成石墨烯/金属复合纤维。具体方法是先将氧化石墨烯液晶和商业银纳米线混合,再进行化学还原。银掺杂石墨烯纤

维具有高电导率(可达到 $9.3 \times 10^4 \text{ S/m}$)以及高电流容量(可达到 $7.1 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$)。好的机械强度和柔性使掺杂的石墨烯纤维能够做为可拉伸导线应用到柔性电路中。

除了高电导率,石墨烯纤维突出的机械特性也被人们寄予厚望。一般来说,机械特性的主要影响因素是纤维内部石墨烯结构的纵横比以及沿着纤维轴向的排列整齐度。研究表明在石墨烯片层间引入二价离子形成交联能够提高其机械强度^[23],抗拉强度能达到0.5 GPa的记录值。进一步提升石墨烯纤维的强度,将石墨烯片和超支化聚甘油(HPG)黏合剂结合在一起,具有“砖和砂浆”的结构^[24]。在氧化石墨烯和HPG之间形成的氢键网络有利于其超强特性^[25]。结果显示,这种仿生复合材料的抗拉强度可以达到0.65 GPa,刚性达到 $18 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$,是贝类仿生中最好的。此外,聚合物接枝氧化石墨烯纤维具有很好的抗化学腐蚀特性,主要因为其紧凑的层状结构以及强的层间相互作用^[26]。氧化石墨烯片表面的聚合物链间的共价作用以及整齐固定的趋向性避免了局部相分离的发生,同时引入了强界面相互作用。之后聚合物链通过乙烯基单体自由基原位聚合反应共价键合到纳米片上。

2.2 全碳复合物

石墨烯是具有独特性质的二维纳米材料,而碳纳米管则是一种重要的一维材料。将这两种材料结合在一起可能会出现意想不到的效果。Li等^[27]用化学气相反应经过后拉伸处理制得双壁碳纳米管和石墨烯的混合纱丝。首先用化学气相沉积方法在卧式反应器中生成粗的棒状碳纳米管聚集体,石墨烯在碳纳米管生成过程中也自发的产生,然后从这个聚集体中抽出碳纳米管和石墨烯的混合纱,进而拧成一根纤维。机械性质测量结果显示,该方法获得的纱强度可以达到300 MPa,电导率达到 $10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

另一种方法是在石墨烯纤维上直接生长碳纳米管。Cheng等^[28]先用水热法制得掺杂 Fe_3O_4 纳米颗粒的石墨烯纤维,然后利用化学气相沉积法在石墨烯纤维上生长碳纳米管。虽然这种方法生产的混合纤维机械强度相对较低,但可以用来制成柔性纺织物用做柔性超级电容器的电极。不同于石墨烯/碳纳米管的这种混合纤维,还有一种全部由石墨烯构成的核壳结构纤维。这种纤维是将三维网状石墨烯覆盖到石墨烯纤维上制得的^[29]。三维石墨烯结构具有很多突出的性能,如比表面积高、电导率高以及化学稳定性好。作为“核”的石墨烯纤维的高导电性和外部三维石墨烯的高比表面积很好地结合到一起,这样这种纤维就可以在纤维器件中用做柔性电极。

2.3 聚合物复合材料

之前的工作表明,碳纳米管增强聚合物纤维的强度要比已知的材料强。Kim等^[30]将碳纳米管和还原氧化石墨烯片结合起来,嵌入纺织聚合物纤维,获得了高强度复合纤维材料。他们将各种不同比例的还原石墨烯和单壁碳纳米管分散到十二烷基苯磺酸钠水溶液中,然后把分散液注射到质量分数为5%的聚乙烯醇(PVA)的流体中,待其凝结形成复合纤

维。最后用甲醇处理以提高PVA的结晶度,得到以PVA为基体的混合纤维。石墨烯薄片相互连接形成网络,使这种纤维机械的性能很好。聚合物复合纤维的质量刚性为 $1000 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,远超过蜘蛛丝($165 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$)和Kevlar丝($78 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$)。实验观察到溶液纺丝过程中形成了部分排列有序的石墨烯薄片与碳纳米管的连接网络。这种混合纤维具有可编织、可穿戴以及可以变形为高模量螺旋弹簧的特点。

石墨烯与聚合物的复合研究已经很普遍了。在聚合物中加入少量的石墨烯纳米片可以显著提高材料的机械强度和电学特性。石墨烯纳米片的平面结构具有较大的界面面积,有利于石墨烯与聚合物之间的相互作用,因此能和聚合物很好地结合到一起。此外,在氧化石墨烯纳米片和边缘处的羧基及羟基官能团在石墨烯和聚合物之间也起到连接作用。例如,石墨烯纳米带/碳复合纤维纺纱可以通过用含有聚丙烯腈(PAN)的静电纺丝得到^[31]。在静电纺丝过程中产生的定向剪切力与外电场力共同作用于流动的纺丝溶液。加入少量的石墨烯纳米带就能很大程度上提高复合纤维纺纱的机械性能。关于静电纺丝生产石墨烯聚合物纤维(包括以PVA^[32]、聚乙酸乙烯酯(PVAc)^[33]、聚丙烯酸(PAA)^[34]为原料)的文章多有报道。

3 特殊应用

3.1 新型功能纤维

石墨烯纤维的柔性使其可以被编织成各种宏观自支撑的编织物(图3)^[12]或掺到棉纺织物中,具有良好的导电性以用在电子纺织物上。同时可以根据需要制成各种特殊形状的器件,如可伸缩的弹簧,透明、导电复合膜等。因为石墨烯纤维具有很好的导电性和高的弹性,可以用在柔性导线上。Gao等^[22]证明银掺杂石墨烯纤维可拉伸150%。即便在通电情况下,伸缩过程也不会对纤维结构造成破坏。

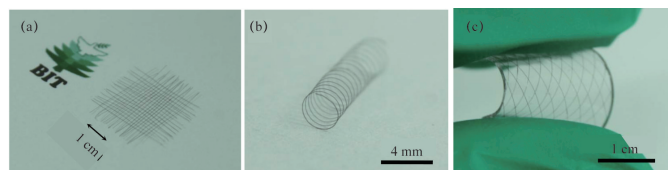


图3 石墨烯纤维编织物(a)、石墨烯纤维弹簧(b)和石墨烯纤维透明导电薄膜(c)

Fig. 3 Graphene fiber textile (a), graphene fiber spring (b), transparent and conductive network film of graphene fibers (c)

3.2 石墨烯纤维驱动器

能够快速、可逆地响应环境刺激,并具有形状可控能力的智能材料日益受到关注。以石墨烯为基础的材料显示出很多适合于驱动器的性能^[35-37]。与碳纤维相比,石墨烯纤维弹性好,易编织,质量轻并且更容易被修饰的特点。这使得石墨烯纤维在非传统的柔性器件中具有更大的应用优势。最近,制成了具有双层结构的石墨烯/聚吡咯(PPy)电化学纤

维驱动器^[38]。用其可制成多臂的镊子和网状驱动器,这些驱动器将在生物研究等领域有很大的应用前景。

Qu课题组用激光定位还原氧化石墨烯纤维的方法制成了石墨烯/氧化石墨烯(G/GO)不对称纤维^[39]。G/GO纤维对湿度非常敏感。在潮湿环境中显示出复杂的、可控的并能按预期发展的形变。进而用G/GO纤维可以制作概念性的新型纤维行走机器人,可以在两个载玻片之间移动。原理上,这个概念型机器人的行走速度可以通过调整相对湿度的交替周期和器件的长度来加快。

3.3 石墨烯纤维马达

常规的石墨烯纤维中,石墨烯片往往沿着纤维方向排列。将刚纺出的氧化石墨烯纤维水凝胶进行旋转加工,就获得螺旋的石墨烯纤维,见图4(a)^[40]。由于含氧官能团的存在,在一定湿度下,氧化石墨烯发生水分子的吸附与脱附现象,造成石墨烯层间可逆的膨胀与收缩,从而诱发纤维的旋转运动,成为石墨烯马达。因此,当相对湿度交替变化时,螺旋型氧化石墨烯纤维能够发生可逆的旋转,见图4(b)。最大旋转速度可达到 $5190 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。这种扭转石墨烯纤维(TGF)可以用作新型的湿度开关。利用TGF的湿敏特性也可以制成湿度触发的发电机。即通过周围湿度的改变实现机械运动,进而转化为电能。图4(c)为当环境湿度改变时,TGF驱动磁铁转动并在铜线圈中感应出电流。尽管没有优化实验条件,这一发电机可以产生1 mV的开路电压以及 $40 \mu\text{A}$ 的短路电流。

自驱动的微型马达一直受到科学界的关注。功能化的中空石墨烯纤维可以制造出在水中运动的微型驱动马达^[13]。例如,在中空纤维内壁修饰上金属铂纳米颗粒,由于铂能够催化双氧水分解产生大量氧气,当从开口的一端喷出时,便产生推力快速移动。这一石墨烯纤维的概念马达在液相驱动系统将有重要应用空间。

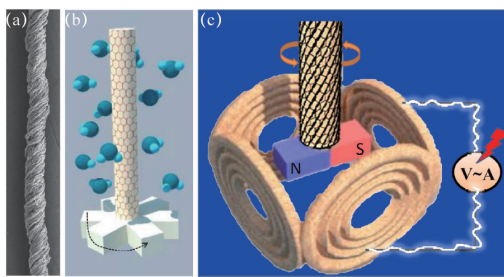


图4 螺旋石墨烯纤维(a)在湿度改变下带动磁铁旋转产生电能(b)、(c)

Fig. 4 Twisted graphene fiber (a) generates the electric power by rotation under moisture variation (b), (c)

3.4 线状染料敏化太阳能电池

石墨烯纤维良好的机械和电学特性使其成为一种新的电极材料。Peng等^[41]发明了一种新的线状光伏器件,这种器件以石墨烯/铂复合纤维做对电极,掺杂 TiO_2 纳米管的Ti丝做工作电极。石墨烯纤维的高弹性、强度大、导电性好的特点使这种器件的能量转换效率最大达到8.45%,远高于其他线

型光伏器件。用纺织技术可以将这些光伏线嵌入到衣服、包以及其他便携物品中可作为新型自动发电装置。

3.5 石墨烯纤维超级电容器

石墨烯是很好的电化学电容器的电极材料。传统超级电容器一般比较笨重,而高效的、小型化的超级电容器对发展柔性可穿戴电子器件非常重要。将高电导率的石墨烯纤维和高比表面积的三维石墨烯结合到一起形成核壳结构,可以作为新型的电化学纤维超级电容器电极^[29]。当涂覆H₂SO₄-PVA凝胶电解质后,两个相互交织的纤维即组成全固态的纤维超级电容器,具有弹性好的特点,并可制成伸缩性好的弹簧超级电容器,也可以嵌入纺织物中用于可穿戴的电子产品(图5)。最近,Gao等^[42]研发了一个同轴湿法纺丝的方法直接制备出聚合物电解质包覆石墨烯/碳纳米管的纤维结构,两股这种纤维直接缠绕即形成纤维电容器,拥有高的电容量和能量密度。

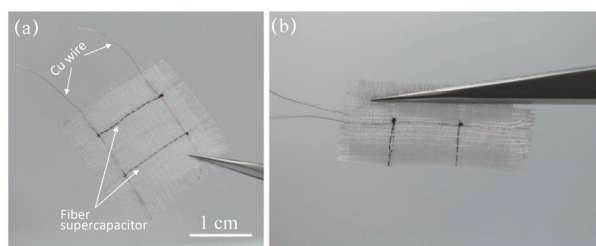


图5 嵌入石墨烯纤维电容器的纺织物
Fig. 5 Textile embedded with graphene fiber supercapacitor

3.6 固相微萃取吸附剂

固相微萃取(SPME)操作简单,易于与气相色谱(GC)、液相色谱、毛细管电泳和离子色谱等分离技术结合,因此被广泛应用于痕量有机污染物分析。与色谱连用时,SPME可以将取样、分离、富集和注射集于一体从而使分析过程更加简便。石墨烯作为涂层可应用到SPME中,Chen等^[43]用其从环境水样中分离拟除虫菊酯类农药。与商用纤维产品相比,石墨烯不仅对目标分析物分离效率高,而且热稳定性和机械稳定性都有很大提升。Feng等^[44]用水热法合成用于SPME的石墨烯纤维,然后通过气相色谱/电子捕捉检测器(GC/ECD)联用分析5种有机氯农药。结果表明,与常规纤维相比,石墨烯纤维对更高的富集因子有更好热稳定性,寿命更长。由于 π - π 堆积相互作用和疏水效应,石墨烯纤维以直接浸入方式应用到毛细管气相色谱中,比芳香烃对正构烷烃的分离效率更高^[45]。此外,石墨烯纤维表现出卓越的耐久性,可以重复使用160次以上且分离能力没有明显下降。

4 结论

近几年,对石墨烯纤维的大量研究使人们获得了很多有趣的发现,并在石墨烯纤维的合成和应用上取得了很多突破性进展,尤其是将石墨烯片组装成宏观纤维,推动了智能系

统和器件的发展。其中代表性的应用包括纤维型驱动器、机器人、马达、光伏电池及超级电容器等。目前为止,规模化生产石墨烯纤维的方法已经成熟,这为石墨烯纤维在未来器件中的应用打下了基础,并且,很多原位及后处理的功能化方法赋予了石墨烯纤维新的功能和特性。

与已经发展了很长时间的碳纤维相比,石墨烯纤维的研究还在起步阶段,这一领域还没有形成系统的理论,还有很多问题需要解决。例如,石墨烯纤维的机械强度和电导率有待提升。目前强度最大的石墨烯纤维是仿生石墨烯纤维,但只达到0.65 GPa。作为一种新型纤维,石墨烯纤维的机械和电学特性仍然比不上金属线和碳纤维,这主要是因为纤维中石墨烯片堆叠相对松散。石墨烯纤维作为轻质导线,其电导率还是较低,在其中加入金属纳米线也许是解决这一问题的方法。此外,石墨烯纤维是由石墨烯或氧化石墨烯纳米片聚集而成,这些材料的大小、缺陷、形状和化学组成都不确定,对最终石墨烯纤维各方面的性质影响很大。例如,由小片石墨烯和大片石墨烯制得的石墨烯纤维具有不同的机械特性。目前大多数的研究都聚焦于新的石墨烯纤维的合成方法,缺少对影响纤维性能的综合因素的系统研究。除此之外,尽管通过湿法纺丝能够实现石墨烯纤维的连续生产,但实际生产高质量石墨烯纤维还需要各领域的研究者共同努力。总之,从微观的石墨烯合成宏观的石墨烯纤维为新材料和器件的发展提供了新的机遇。随着对石墨烯组装过程的进一步理解,在不久的将来会出现高性能的石墨烯纤维,而其新应用也将不仅是智能电子纺织物。

参考文献(References)

- [1] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene [J]. Nature Materials, 2006, 6(3): 183-191.
- [2] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene[J]. Nature, 2005, 438(7065): 197-200.
- [3] Balandin A A, Ghosh S, Bao W Z, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. Nano Letters, 2008, 8(3): 902-907.
- [4] Lee C, 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] Xu Y X, Sheng K X, Li C, et al. Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process[J]. ACS Nano, 2010, 4(7): 4324-4330.
- [6] Xu Z, Gao C. Graphene chiral liquid crystals and macroscopic assembled fibres[J]. Nature Communications, 2011, 2: 571.
- [7] Cong H P, Ren X C, Wang P, et al. Wet-spinning assembly of continuous, neat, and macroscopic graphene fibers[J]. Scientific Reports, 2012, 2: 613.
- [8] Jalili R, Aboutalebi S H, Esrafilzadeh D, et al. Scalable one-step wet-spinning of graphene fibers and yarns from liquid crystalline dispersions of graphene oxide: towards multifunctional textiles[J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23(43): 5345-5354.
- [9] Chen L, He Y L, Chai S G, et al. Toward high performance graphene fibers[J]. Nanoscale, 2013, 5(13): 5809-5815.
- [10] Xiang C S, Young C C, Wang X, et al. Large flake graphene oxide

- fibers with unconventional 100% knot efficiency and highly aligned small flake graphene oxide fibers[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(33): 4592-4597.
- [11] Zhao Y, Jiang C C, Hu C G, et al. Large-scale spinning assembly of neat, morphology-defined, graphene-based hollow fibers[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(3): 2406-2412.
- [12] Dong Z L, Jiang C C, Cheng H H, et al. Facile fabrication of light, flexible and multifunctional graphene fibers[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(14): 1856-1861.
- [13] Hu C G, Zhao Y, Cheng H H, et al. Graphene microtubings: Controlled fabrication and site-specific functionalization[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(11): 5879-5884.
- [14] Li X M, Zhao T S, Wang K L, et al. Directly drawing self-assembled, porous, and monolithic graphene fiber from chemical vapor deposition grown graphene film and its electrochemical properties[J]. *The Langmuir*, 2011, 27(19): 12164-12171.
- [15] Li X, Sun P Z, Fan L L, et al. Multifunctional graphene woven fabrics [J]. *Scientific Reports*, 2012, 2: 395.
- [16] Hu C G, Zhai X Q, Liu L L, et al. Spontaneous reduction and assembly of graphene oxide into three-dimensional graphene network on arbitrary conductive substrates[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 2065.
- [17] Kosynkin D V, Higginbotham A L, Sinitskii A, et al. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene[J]. *Nature*, 2009, 458(7240): 872-876.
- [18] Carretero-Gonzalez J, Castillo-Martinez E, Dias-Lima M, et al. Oriented graphene nanoribbon yarn and sheet from aligned multi-walled carbon nanotube sheets[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(42): 5695-5701.
- [19] Xiang C S, Behabtu N, Liu Y D, et al. Graphene nanoribbons as an advanced precursor for making carbon fiber[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(2): 1628-1637.
- [20] Jang E Y, Carretero-Gonzalez J, Choi A, et al. Fibers of reduced graphene oxide nanoribbons [J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(23): 235601.
- [21] Tian Z S, Xu C X, Li J T, et al. Self-assembled free-standing graphene oxide fibers[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2013, 5(4): 1489-1493.
- [22] Xu Z, Liu Z, Sun H Y, et al. Highly electrically conductive ag-doped graphene fibers as stretchable conductors[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(23): 3249-3253.
- [23] Xu Z, Sun H Y, Zhao X L, et al. Ultrastrong fibers assembled from giant graphene oxide sheets[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(2): 188-193.
- [24] Hu X Z, Xu Z, Gao C. Multifunctional, supramolecular, continuous artificial nacre fibres[J]. *Scientific Reports*, 2012, 2: 767.
- [25] Hu X Z, Xu Z, Liu Z, et al. Liquid crystal self-templating approach to ultrastrong and tough biomimic composites[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 2374.
- [26] Zhao X L, Xu Z, Zheng B N, et al. Macroscopic assembled, ultrastrong and H₂SO₄-resistant fibres of polymer-grafted graphene oxide[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 3164.
- [27] Zhong X H, Wang R, Wen Y Y, et al. Carbon nanotube and graphene multiple-thread yarns [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(3): 1183-1187.
- [28] Cheng H H, Dong Z L, Hu C G, et al. Textile electrodes woven by carbon nanotube-graphene hybrid fibers for flexible electrochemical capacitors[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(8): 3428-3434.
- [29] Meng Y N, Zhao Y, Hu C G, et al. All-graphene core-sheath microfibers for all-solid-state, stretchable fibriform supercapacitors and wearable electronic textiles[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(16): 2326-2331.
- [30] Shin M K, Lee B, Kim S H, et al. Synergistic toughening of composite fibres by self-alignment of reduced graphene oxide and carbon nanotubes[J]. *Nature Communications*, 2012, 3: 650.
- [31] Matsumoto H, Imaizumi S, Konosu Y, et al. Electrospun composite nanofiber yarns containing oriented graphene nanoribbons[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2013, 5(13): 6225-6231.
- [32] Wang C, Li Y D, Ding G Q, et al. Preparation and characterization of graphene oxide/poly (vinyl alcohol) composite nanofibers via electrospinning[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 127(4): 3026-3032.
- [33] Bao Q L, Zhang H, Yang J X, et al. Graphene-polymer nanofiber membrane for ultrafast photonics[J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(5): 782-791.
- [34] Jiang Z X, Li Q, Chen M L, et al. Mechanical reinforcement fibers produced by gel-spinning of poly-acrylic acid (PAA) and graphene oxide (GO) composites[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(14): 6265-6269.
- [35] Zhang J, Zhao F, Zhang Z P, et al. Dimension-tailored functional graphene structures for energy conversion and storage[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(8): 3112-3126.
- [36] Lu L H, Liu J H, Hu Y, et al. Graphene-stabilized silver nanoparticle electrochemical electrode for actuator design[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(9): 1270-1274.
- [37] Liang J J, Huang L, Li N, et al. Electromechanical actuator with controllable motion, fast response rate, and high-frequency resonance based on graphene and polydiacetylene[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(5): 450-4509.
- [38] Wang Y H, Bian K, Hu C G, et al. Flexible and wearable graphene/polypyrrole fibers towards multifunctional actuator applications[J]. *Electrochemical Communications*, 2013, 35: 49-52.
- [39] Cheng H H, Liu J, Zhao Y, et al. Graphene fibers with predetermined deformation as moisture-triggered actuators and robots[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(40): 10482-10486.
- [40] Cheng H H, Hu Y, Zhao F, et al. Moisture-activated torsional graphene-fiber motor[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(18): 2909-2913.
- [41] Yang Z B, Sun H, Chen T, et al. Photovoltaic wire derived from a graphene composite fiber achieving an 8.45% energy conversion efficiency[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(29): 7545-7548.
- [42] Kou L, Huang T, Zheng B, et al. Coaxial wet-spun yarn supercapacitors for high-energy density and safe wearable electronics [J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 3754.
- [43] Chen J M, Zou J, Zeng J B, et al. Preparation and evaluation of graphene-coated solid-phase microextraction fiber[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, 678(1): 44-49.
- [44] Luo Y B, Yuan B F, Yu Q W, et al. Substrateless graphene fiber: A sorbent for solid-phase microextraction[J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1268: 9-15.
- [45] Fan J, Dong Z L, Qi M L, et al. Monolithic graphene fibers for solid-phase microextraction [J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1320: 27-32.

(责任编辑 赵业玲)