

基于石墨烯的多维度材料构筑及性能研究进展

万武波, 赵宗彬, 胡超, 郝玲冲, 邱介山

大连理工大学炭素材料研究室; 能源材料化工辽宁省重点实验室; 精细化工国家重点实验室, 大连 116024

摘要 石墨烯是碳原子以六角形密堆积形成的二维原子晶体, 具有独特的物理化学性质, 在电子器件、能源环境和生物医学等领域有着广阔的应用前景。石墨烯的可控制备和组装是其实现实际应用的前提条件。近年来, 相继开发出一系列石墨烯自组装与结构调控的技术方法, 得到了多种结构特异、组成丰富和性能独特的石墨烯基多维度结构。本文从水溶性的氧化石墨烯出发, 综述从零维到三维一系列不同维度和尺度石墨烯的自组装行为和材料构筑策略。对石墨烯的不同组装结构进行系统分类, 提出其多维度组装体系的概念。石墨烯的多维度组装体系, 在微纳米尺度上包括零维度的石墨烯基纳米颗粒和一维的石墨烯纳米线, 在宏观尺度上包括二维石墨烯薄膜和三维的宏观体结构, 最后对相关研究领域的发展趋势进行了总结和展望, 结合计算化学的相关结果, 预测了一系列未开发的石墨烯自组装结构。

关键词 石墨烯; 自组装; 多维度; 功能化

中图分类号 TQ127.1⁺1, TB383

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.05.003

Graphene based multi-dimensional structures and their properties

WAN Wubo, ZHAO Zongbin, HU Chao, XI Lingchong, QIU Jieshan

Carbon Research Laboratory, Liaoning Key Laboratory for Energy Materials and Chemical Engineering, State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China

Abstract The graphene is a single layer of carbon arranged in a honeycomb (hexagonal) lattice. The unique single layer structure endows this material with a series of extraordinary physicochemical properties, with promising applications in energy, environmental and biomedical sciences. The controllable production and assembly of the graphene is critical for practical applications. This review focuses on the assembly behavior of the graphene based on the colloid chemistry and the interface engineering. The graphene based multi-dimensional assemblies, from the 0D graphene based nanoparticles and the 1D fibers to the macro flexible 2D films and the 3D monoliths, are discussed in this review. The possibility of creating novel graphene assemblies is explored.

Keywords graphene; self-assembly; multi-dimensional; functionalization

20世纪80年代, 随着纳米技术的飞速发展, 多种碳纳米材料应运而生。1985年, 来自英国和美国的3位科学家率先报道由60个碳原子构成的类似足球形状的碳纳米结构C₆₀(称为足球烯或者富勒烯)^[1]。随后, 又陆续发现了C₇₀、C₈₀等一系列类富勒烯结构的大分子。零维富勒烯的发现丰富了碳材料家族。3位发现者Robert F. Curl Jr、Harold W. Kroto

和Richard E. Smalley因此于1996年荣获诺贝尔化学奖。1991年, 日本NEC公司基础研究实验室的Iijima在高分辨透射电子显微镜下观察电弧放电样品时, 意外发现多层管状碳分子结构, 即后来为大家熟知的碳纳米管^[2]。一维碳纳米管的发现引发了人们前所未有的兴趣, 同时给纳米材料研究和技术领域注入了新活力。2004年, Novoselov等^[3]报道了单层

收稿日期: 2015-01-07; 修回日期: 2015-02-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(51072028)

作者简介: 万武波, 博士研究生, 研究方向为石墨烯的制备组装及应用, 电子信箱: wanwubo@163.com; 赵宗彬(通信作者), 教授, 研究方向为纳米材料的制备、组装和应用, 电子信箱: zbzhaodlut.edu.cn; 邱介山(共同通信作者), 教授, 研究方向为新型及高性能炭素材料的制备及应用, 电子信箱: jqiu@dlut.edu.cn

引用格式: 万武波, 赵宗彬, 胡超, 等. 基于石墨烯的多维度材料构筑及性能研究进展[J]. 科技导报, 2015, 33(5): 26-33.

石墨烯的存在,掀开了石墨烯研究序幕。Andre Geim 和 Konstantin Novoselov 因在二维晶体材料石墨烯方面的杰出贡献荣获 2010 年诺贝尔物理学奖。至此,碳材料家族中的零维(0D)富勒烯、一维(1D)碳纳米管、二维(2D)石墨烯,加上此前已被熟知的宏观碳晶体材料——三维(3D)金刚石和石墨,所有已知维度上具有晶体结构的碳材料均被认识和发现^[4]。

石墨烯是 sp^2 杂化连接的单原子碳层构成的 2D 原子晶体^[5],其基本结构单元可以看做是有机化合物中稳定的苯六元环结构^[6]。石墨烯晶体结构中,六边形密堆积的相邻碳原子之间的距离约为 0.142 nm^[3]。构成石墨烯的碳原子之间以 sp^2 杂化方式连接在一起使整个石墨烯片层形成离域的大 π 键。这种特殊的结构使得 π 电子可以在石墨烯内部自由移动,因而赋予其优异的导电性。从结构形态上看,石墨烯可以看做是富勒烯、碳纳米管以及石墨等碳材料的基本组成单元。石墨烯片层通过包裹成球可得到零维的富勒烯,片层绕着固定轴卷曲则形成类似碳纳米管的空腔管状结构,无数层石墨烯片堆叠就形成石墨片结构^[7]。

在石墨烯被发现之初 Geim 等^[7]就提出各种不同结构的碳纳米材料之间相互转化的可能性。直到 2009 年,材料研究者才从实验结果中观察到单原子片层向富勒烯和碳纳米管等

结构的转化。Wang 等^[8]发现超声作用下氧化石墨烯的硝酸(70%)溶液中可得到富勒烯、碳纳米管和氧化石墨烯纳米带等低维度碳纳米结构。图 1^[8]展示了氧化石墨烯纳米片在超声过程中首先裂解为多环芳烃类(PAHs)小分子结构,然后在超声空化作用下 PAHs 发生缩合重组形成新的碳纳米团簇,产物包括碳纳米管、碳纳米球和碳纳米带等。之后,陆续发现富勒烯^[9]和碳纳米管在一定条件下也可以转化为各种类石墨烯的结构,如石墨烯量子点^[9]和石墨烯纳米带等^[10-12]。

随着石墨烯研究的深入,其应用探索受到重视,以 2D 石墨烯片为基础构建不同尺度的微纳米结构对于其实际应用至关重要。自组装法为制备各种高性能石墨烯基材料提供了借鉴思路。自组装法是一种高效的材料制备方法,属于自下而上的材料合成策略。以石墨烯特别是氧化石墨烯这一水溶性的石墨烯前驱体为构筑单元,已经合成了多种不同尺度和形态的石墨烯基自组装结构,微纳米尺度上包括纳米级 0D 石墨烯颗粒^[13-17],1D 石墨烯线^[18-20]和碳纳米卷(CNSs)^[21-24],宏观尺度上包括 2D 石墨烯薄膜(或石墨烯纸)^[25-27]和 3D 石墨烯组装体(或气凝胶,石墨烯泡沫)^[28-30]。本文从石墨烯的片层结构出发,论述石墨烯从 0D 到 3D 不同结构、性能的组装体系,并对各种不同维度石墨烯组装体的性能和应用进行评述。

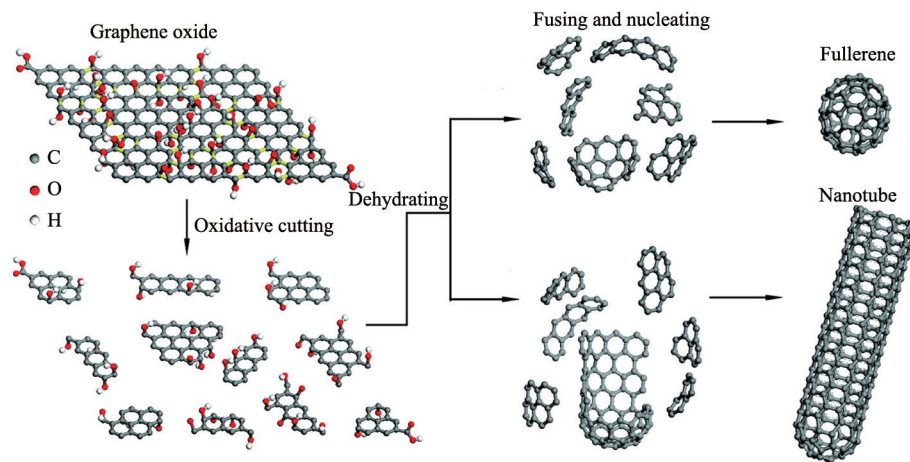


图 1 氧化石墨烯在超声作用下转变成碳纳米颗粒和碳纳米管示意

Fig. 1 Schematic illustration of the mechanism for transforming GO nanosheets into carbon nanoparticles and nanotubes following their ultrasonication

1 石墨烯的多维度组装

1.1 0D 石墨烯基纳米颗粒

石墨烯具有柔性的六边形碳骨架网络结构,借助外力作用,易发生褶皱、卷曲等形态变化,形成各种不同的纳米结构。2011 年, Luo 等^[14]采用超声雾化法制备了球形石墨烯纳米颗粒,图 2^[14]为超声雾化制备石墨烯颗粒的示意:先用医用超声雾化器形成微米级的氧化石墨烯液滴,液滴随着载气(N_2)一起进入 800℃ 的加热炉中迅速脱水;液滴脱水过程中,

由于水的巨大表面张力,分散于水滴之中的氧化石墨烯片发生卷曲、褶皱形成稳定的球形颗粒结构;在热处理作用下,氧化石墨烯发生脱氧,最终被还原为石墨烯。改变前驱体氧化石墨烯溶液的浓度,可调控球形石墨烯颗粒在 200~800 nm 变化。进一步研究发现,2D 石墨烯片层卷曲成为 0D 球形结构后,在水中的稳定性大大增加。传统热处理方法得到的石墨烯片层由于强烈的片层间 $\pi-\pi$ 作用力在水中会迅速团聚形成沉淀,而球形的石墨烯颗粒之间的接触面积与原始石墨烯

片层相比大为减少,因而表面 $\pi-\pi$ 作用无法使其团聚。石墨烯颗粒即使被高达2 GPa压力挤压后仍能保持其单分散的颗粒结构,不影响样品的水溶性。此外,若超声雾化溶液中首先加入制备好的纳米颗粒(如金纳米颗粒),则可得到包裹特定纳米粒子(如纳米金)的0D石墨烯结构^[31]。随后,Mao等^[16]在氧化石墨烯溶液中加入各种金属盐前驱体,利用超声雾化技术成功制备了一系列复合型石墨烯球形颗粒(如 Mn_3O_4 、 SnO_2 、Au、Pt等纳米颗粒复合的石墨烯球形结构)。Zhou等^[32]采用喷雾雾化技术一步法制备了包覆 Fe_2O_3 的石墨烯纳米颗粒($Fe_2O_3@GS$),该工作开创性地将喷雾雾化技术应用于0D石墨烯纳米颗粒的制备中,将得到的复合型石墨烯纳米颗粒用作锂离子电池正极材料,其倍率特性和循环寿命都大大优于单纯的 Fe_2O_3 纳米颗粒。

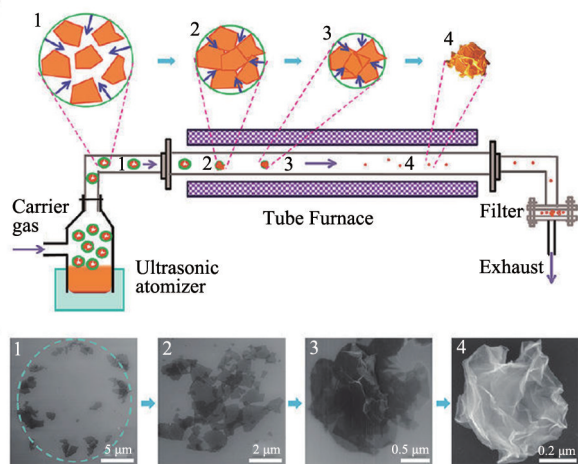


图2 雾化法制备0D石墨烯结构的示意以及样品对应的4个不同状态的扫描电子显微镜(SEM)图

Fig. 2 Schematic drawings illustrating the experimental setup and corresponding SEM images of four samples collected along the flying pathway

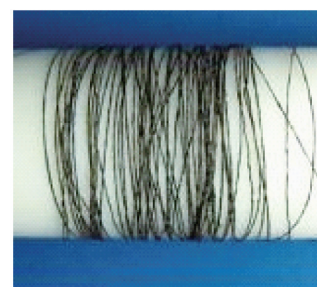
模板法也是制备球形石墨烯基纳米结构的有效方法。Xie等^[33]提出利用氧化镁纳米颗粒作为模板,苯为碳源,通过化学气相沉积(CVD)过程得到超高比表面积($2053\text{ m}^2/\text{g}$)的空心石墨烯囊泡结构。这种结构的0D碳纳米材料作为超级电容器电极材料在 1 A/g 的电流密度下表现出 216 F/g 的比电容,即使电流密度达到 100 A/g 循环1000次后其比电容值仍然保持在 112 F/g 。Yoon等^[34]利用纳米级的金属镍颗粒作为模板,在高温下通过碳化多元醇制备出多层石墨烯包裹的纳米颗粒,酸洗除去金属颗粒后得到空心的石墨烯球形结构。目前一系列硬模板(包括 SiO_2 纳米球^[35]、聚苯乙烯球^[36]、 TiO_2 、 Al_2O_3 纳米颗粒^[37]和铜纳米颗粒^[38]等)相继被开发出来用于制备0D石墨烯球形结构。此外,利用氧化石墨烯本身具有的类表面活性剂性质也可以形成球形的微米级乳液^[39,40]。

将2D石墨烯纳米片进行氧化切割和物理剪裁,则可以得到另外一种零维度石墨烯基材料——石墨烯量子点

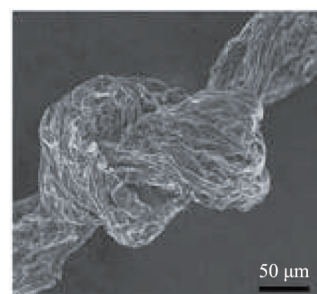
(graphene quantum dots, GQDs)。Pan等^[41]通过水热切割方法制备石墨烯量子点,在混酸环境下首次得到具有蓝色荧光发射的GQDs,该研究提出GQDs的荧光发射效应和紫外吸收带来源于其边界效应。除石墨烯外,研究者们还开发出其他前驱体碳源来控制制备GQDs。Hu等^[42]通过控制煤炭中石墨微晶的结构和大小,将煤炭氧化刻蚀成具有不同粒径的单层或少层GQDs得到的煤基碳量子点作为监测水体中铜离子的高灵敏度荧光探针,检测限可达 2 nmol/L ,这一性能比肩昂贵的电感耦合等离子体原子发射光谱法和电感耦合质谱法的检测效果。Peng等^[43]通过化学氧化碳纤维的方式,得到了荧光颜色可变的碳量子点,该研究发现GQDs的粒径还受到硝酸氧化温度的影响。除上述“自上而下”的剪切策略外,还可以通过“自下而上”的方式制备GQDs。例如,Lu等^[9]利用Ru的催化“开笼”作用,成功地将 C_{60} 富勒烯转变成纳米碳微簇,再经过扩散和聚合,形成GQDs;Li等^[43]以小分子芳烃化合物为碳源,通过溶液化学途径的氧化聚合作用,分别得到了由168、132和170个碳原子构筑的GQDs。

1.2 1D石墨烯纤维的制备及其应用

当前对超长1D石墨烯纤维的研究成为石墨烯研究领域的一个新兴方向。2011年,Xu等^[44]继发现氧化石墨烯的液晶现象后,又提出利用高浓度的氧化石墨烯液晶溶液进行纺丝并首次得到宏观的石墨烯纤维^[45]。这种方法基于工业化的湿法纺丝技术,先得到氧化石墨烯的纤维,然后再利用氢碘酸对其还原最终制备出具有一定机械强度(抗拉强度为 140 MPa)的石墨烯纤维(图3^[45])。



(a) 4 m长的氧化石墨烯纤维



(b) 氧化石墨烯线打结的SEM图

图3 利用纺丝法制备得到的氧化石墨烯纤维
Fig. 3 Wet-spinning technique to produce GO fiber

纺丝法作为一种连续制备石墨烯组装结构的策略,有望成为石墨烯实现实际应用的关键技术。为了进一步提高石墨烯纤维的力学强度,研究者们发现含有2价阳离子(如 Ca^{2+} 和 Cu^{2+})的凝固浴可以提高石墨烯纤维的力学强度^[46]。Jalili等^[47]发现氧化石墨烯纤维在 Ca^{2+} 的促进下可以达到412 MPa的断裂强度,Xu等^[48]证明2价 Ca^{2+} 在纺丝凝固过程中提供的离子键可以有效增强石墨烯纤维的抗拉强度(达到501 MPa)。改变纺丝的固化条件或者针头形状还可以制备出各种结构不同的石墨烯纤维。比如,利用液氮对纺丝进行固化,冻干后碳化处理可以得到具有定向孔道结构的石墨烯纤维气凝胶,纺丝得到的气凝胶具有高达884 m^2/g 的比表面积和3.3 MPa的抗压强度。此外,石墨烯纤维气凝胶内部的孔道结构为后续制备功能化的多孔石墨烯纤维提供了可能性^[49]。

模板法为可控制备石墨烯纤维提供了另外一种可行的路径。Dong等^[50]提出利用中空毛细玻璃管作为硬模板制备各种形态的石墨烯纤维。他们先将高质量浓度氧化石墨烯溶液(8 mg/mL)灌注到内径0.4 mm的玻璃管中,然后将玻璃管密封后230°C加热2 h即得到宏观的石墨烯纤维。原始的石墨烯纤维强度仅有180 MPa,热处理后其抗拉强度可达420 MPa。这种柔性的石墨烯纤维可以方便地编织成各种形态,此外这种简单而有效的模板法还可制备得到各种功能化的石墨烯纤维,如 Fe_3O_4 和 TiO_2 功能化的复合型石墨烯纤维。采用不同孔道结构的硬模板还可以加工出中空甚至是多通道的石墨烯纤维结构^[51]。2013年Cheng等^[52]以模板法得到的氧化石墨烯纤维为基础,采用微加工激光还原技术首次制备出具有良好湿度响应的智能石墨烯纤维。对石墨烯纤维进行预旋转加工后,该课题组开创性地制备出第一台石墨烯湿气发电机,其最高转速可达5190 r/min,该发电机可利用周围环境湿度的变化发电^[53]。除纺丝法和模板法,Li等^[54,55]开发出CVD法制备高质量的石墨烯纤维的技术,此外,各种复合型石墨烯纤维也相继被制备出来,它们在传感器^[56,57]、太阳能电池^[58]和超级电容器^[59,60]等领域展现出了广阔的应用前景。

计算化学结果表明,柔韧的2D石墨烯片层本身也能够发生形态转变(如卷曲、褶皱和折叠等),在纳米尺度形成各种不同形态的自组装构型,如0D纳米球(nanospheres)或者纳米笼(nanocages)、1D纳米卷(nanoscrolls)、1D纳米结(nanoknots)等^[61]。Viculis等^[23]在2003年提出和证明单层的石墨层(现在被称为石墨烯)可以通过化学方法进行卷曲形成类似碳纳米管的1D空心管状结构——碳纳米卷(carbon nanoscrolls)。当时由于石墨烯的研究成果还未被报道,因此该发现一开始并没有引起足够关注。直到2004年,Novoselov等^[3]报道单层石墨烯的制备,1D碳纳米卷的研究才被关注。在碳纳米卷的制备和性能研究领域,Xie^[24]和Zheng^[62]等分别采用溶剂挥发法和微波法制备得到高质量的碳纳米卷,并研究了其作为场发射效应晶体管(FET)的性能。Wan等^[63]发现二维石墨烯片层还可经过折叠形成稳定的1D带状结构——折叠形态的石墨烯纳米带(FGBs)。原位电镜力学测试表明,

纳米带具有超弹性,可以承受反复压缩和弯曲而瞬间(<35 ms)恢复到原始状态(图4^[63]),该材料在柔性电子器件和传感器等领域具有广阔的应用前景。

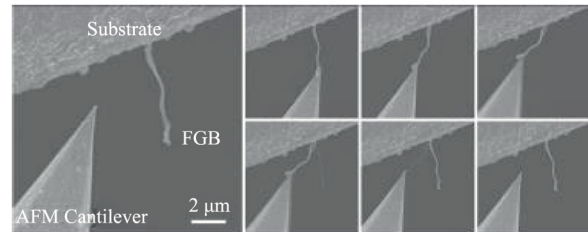


图4 原位SEM力学测试的视频截图

Fig. 4 *In-situ* SEM mechanical testing of a FGB

1.3 2D石墨烯薄膜的组装及其应用

石墨烯是第一种被人类制备出来的2D原子晶体材料,其完美的片层结构为2D宏观的有效制备和组装提供了良好的基本构成单元。氧化石墨烯以其良好的分散性成为溶液法制备2D石墨烯薄膜首选的前驱体^[64]。2007年Dikin等^[26]采用真空诱导的自组装策略制备了厚度1~30 μm 的氧化石墨烯薄膜,他们提出氧化石墨烯可以面面堆叠形成柔性的宏观薄膜结构。材料力学性能测试表明氧化石墨烯薄膜的模量可达32 GPa,这一强度要远高于传统的石墨薄膜和其他薄膜材料。2012年Nair等^[65]研究发现氧化石墨烯薄膜可以作为良好的膜分离材料,对于气体和挥发性有机物具有很好的隔绝作用,而水分子能够畅通无阻地通过。该研究提出:氧化石墨烯层间堆积留下的2D毛细管结构有利于水分子扩散,而且氧化石墨烯表面丰富的含氧官能团对水分子具有良好的亲和力,进一步使得到的薄膜有利于水分子快速通过却阻隔有机物气体的通过。

氧化石墨烯为绝缘体,限制了其更加广泛的应用。2008年Li等^[25,66]制备出宏观石墨烯薄膜。实验过程中首先利用氨水辅助的水合肼还原策略得到稳定的石墨烯分散液,最后同样采用真空诱导的自组装方法得到了柔性的石墨烯薄膜,其电导率高达7200 S/m,这一数值与之前报道的碳纳米管薄膜^[67]的电导率相当。由于石墨烯之间强烈的 $\pi-\pi$ 作用力,石墨烯薄膜的力学强度达到42.3 GPa。Wan等^[64]研究石墨烯薄膜的形成过程发现,柔性石墨烯薄膜的形成受控于干燥过程中水分的挥发速率(图5^[64]):自然干燥条件下,水分缓慢挥发,石墨烯片之间慢慢形成密堆积的层状结构,得到的2D石墨烯薄膜表面平整;而烘箱干燥条件下,材料水分迅速蒸发,石墨烯片层之间没有足够时间和驱动力来形成完美的面面堆积结构,继而得到表面粗糙且易碎的石墨烯薄膜。Yang等^[68]对石墨烯薄膜进行了系统研究,他们提出化学还原得到的石墨烯薄膜最开始是以水凝胶的形式存在,石墨烯层间的水分子为离子扩散提供了良好的通道,同时石墨烯的高导电性为

电子的传输提供了导电网络,因此湿基的石墨烯薄膜可以直接作为高性能的超级电容器电极材料。电化学测试表明,石墨烯水凝胶薄膜在 1080 A/g 的超大充放电电流密度下,仍然具有 156 F/g 的比容量,同时该材料在 100 A/g 的电流密度下循环 10000 次后仍然具有 97% 的电容保持率。2014 年,该课题组将石墨烯薄膜应用于有机系的超级电容器中,在接近实际的操作条件下连续测试 300 h 仍具有 95% 的电容保持率,而且通过调变石墨烯片在电解液中的堆积密度,该材料表现出高达 59.9 W·h/L 的能量密度,与商业化的铅酸电池相当^[69]。以上研究结果说明石墨烯基薄膜在超级电容器领域的巨大应用潜力。

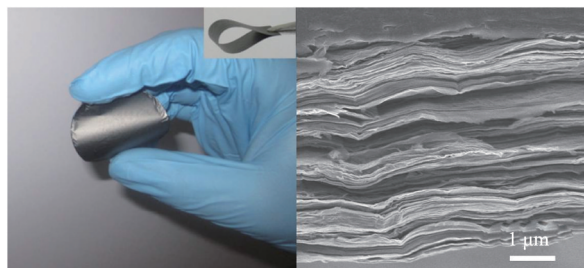


图5 制备的石墨烯薄膜及其断面SEM图

Fig. 5 Photograph of free-standing graphene film and side-view SEM image of the sample

真空诱导自组装方法需要外界提供高的真空环境,并且这种方法制备得到的石墨烯薄膜很难从滤膜上直接剥离下来^[64]。石墨烯薄膜的界面组装策略提供了另外一种更容易的 2D 薄膜制备方法。2009 年,Chen 等^[70]提出气液界面自组装制备无支撑氧化石墨烯薄膜的技术策略。该方法操作简单,只需将氧化石墨烯水溶液在 80°C 下加热 20 min 即可在溶液表面得到厚度约为 5 μm 的氧化石墨烯薄膜。这种界面成膜的方法还可制备石墨烯和氧化石墨烯复合的宏观 2D 薄膜结构^[71]。该课题组以气液界面自组装的氧化石墨烯薄膜为基础,通过调节薄膜中水分的脱除过程,在微米尺度上对其微观结构进行调控,得到了具有层次孔道结构的氧化石墨烯薄膜。热处理后得到的石墨烯薄膜对重油的吸附量可以达到自身重量的 40 倍。柔性薄膜由于对多硫化物良好的吸附性能,作为自支撑电极材料应用于锂硫电池中,在 500 个循环后仍然保持 600 mA·h/g 的容量。这种多功能 2D 薄膜在环境和新能源领域为新材料以及新型储能器件的开发和设计提供了新的思路和途径^[72]。

除了纯碳结构的石墨烯基薄膜外,各种功能化的复合型 2D 石墨烯薄膜材料相继被开发出来。Wang 等^[73]采用原位聚合的方法,将石墨烯分散液和苯胺单体在阳极进行电聚合得到了复合型的石墨烯薄膜。通过电场作用,聚苯胺和石墨烯紧密地复合在一起,该复合材料兼有石墨烯的高导电率(电阻仅为 0.36 Ω)和聚苯胺的高电容量(比容量达 233 F/g),同

时表现出良好的柔韧性,在电极材料领域展现出广泛的应用前景。Chen 等^[74]用氨水作为氮源,将化学修饰的石墨烯与 CNT 通过一步抽滤法构造出层层自组装的氮、氧共掺杂石墨烯复合水凝胶膜。碳纳米管和石墨烯的复合膜作为电催化剂用于电化学析氧(oxygen evolution reaction, OER)过程,在 0.1 mol/L KOH 中其过电位仅为 315 mV,在过电位为 564 mV 处的电流密度达到了 14.8 mA/cm²,高于常用的贵金属催化剂 IrO₂。此外酸性环境中(0.5 mol/L H₂SO₄)石墨烯复合膜也表现出优于 IrO₂ 的催化活性。由于石墨烯与碳纳米管之间的强相互作用使其在酸性和碱性条件下均表现出良好的催化稳定性,而且双原子掺杂的协同作用使这种复合材料具有优异的 OER 活性。

1.4 3D 石墨烯组装体的制备及其应用

石墨烯组装体(graphene monolith)是指由石墨烯片层堆积在一起形成的具有 3D 多孔网络结构的宏观块体。氧化石墨烯由于具备良好的水溶性,被视为制备各种石墨烯组装结构理想的前驱体材料。2010 年 Tang 等^[30]利用贵金属诱导的水热组装过程制备 3D 的石墨烯组装体。得到的柱形石墨烯块体材料原位负载 Pd 纳米颗粒后,可以作为固定床直接用于 Heck 反应中,实现了 100% 的转化率和 92% 的选择性。Worsley 等^[75]利用溶胶凝胶策略合成了高导电率的石墨烯气凝胶,并申请了第一个石墨烯气凝胶的美国专利。接着 Xu 等^[76]研究发现,纯的氧化石墨溶液经过水热过程就可以很方便地形成石墨烯组装体结构,利用该组装体作为超级电容器的整体电极材料,在 2 和 5 mV/s 的扫速下分别表现出了 175、152 F/g 的比电容。之后该课题组开发了一系列制备石墨烯组装体的方法,包括 DNA 分子诱导的氧化石墨自组装^[77]方法和各种有机小分子与氧化石墨烯之间通过静电作用力形成 3D 组装体结构的方法^[78]。2012 年 Ling 等^[79]提出基于冰模板的石墨烯组装策略,制备得到了具有规则孔道结构的石墨烯组装体。Sun 等^[80]和 Hu 等^[29]几乎同时报道了超轻的石墨烯基气凝胶结构(图 6^[29]),2 个课题组利用不同的组装策略实现了超弹性石墨烯组装体的构筑^[81]。不同之处在于,前者先冻干碳纳米管和氧化石墨烯混合液,然后利用水合肼还原得到了世界上最轻的气凝胶结构(密度为 0.16 mg/cm³,仅是空气密度的 1/6,低于氦气的密度)^[80];而后者采用乙二胺还原和交联的步骤,然后微波处理的策略得到了纯石墨烯基的气凝胶结构,其密度最低可达 3.0 mg/cm³^[29]。Wan 等^[28]基于点击化学的思想和分子动力学模拟研究结果,开发出利用环氧开环反应快速制备 3D 氧化石墨烯组装体的新方法。该研究提出以商业化环氧树脂——聚醚胺(D₄₀₀)为交联剂,快速得到共价键交联的氧化石墨烯组装体结构。整个材料制备过程可控性好,最快在 10 s 内即可快速完成氧化石墨烯片的共价交联。这种低密度、高孔隙率的氧化石墨烯组装体具有优异的形状记忆性和生物相容性,在能源、环保、生物工程等领域有广阔的应用前景。

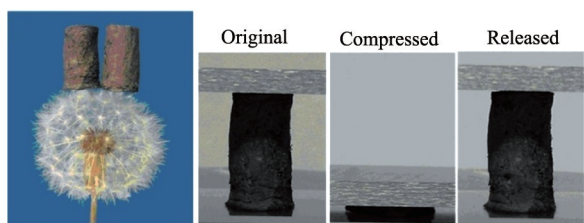


图6 制备的超轻可压缩石墨烯气凝胶
Fig. 6 Ultralight and highly compressible graphene aerogel

上述的石墨烯基3D结构都是基于氧化石墨为前驱体的液相自组装策略。2011年Chen等^[82]提出一种CVD生长3D石墨烯泡沫结构的方法。该方法以泡沫镍或者泡沫铜作为模板,利用传统的CVD过程在泡沫金属表面生长出一层或者多层的石墨烯,最后利用溶液将金属模板溶解掉就得到泡沫结构的石墨烯3D组装体材料。这种方法由于在高温下直接生成石墨烯组装体,得到的产物一般具有比液相法更高的结晶度和导电性。此外,经过高分子(如PDMS)灌注后,该材料变为具有良好拉伸性能和柔性的石墨烯基导电泡沫。接着,该课题组将这种石墨烯泡沫结构作为整体电极材料组装成柔性的锂离子电池,表现出超快的充放电速率,在18 s内即可完成充放电。此外,利用石墨烯作为电极基底组装锂离子电池可以避免使用导电剂和黏结剂,因此该方法简单易行,利于放大^[83]。这一研究结果使得大规模制备高速充放电的柔性锂离子电池成为可能。2014年Ito开发出一种新型3D石墨烯结构——纳米孔道石墨烯(nanoporous graphene),他们利用具有规则纳米孔的金属镍作为硬模板,采用苯^[84]作为碳源通过CVD过程得到氮掺杂或者非氮掺杂的纳米孔道石墨烯结构,这种石墨烯3D结构是由具有纳米孔道的石墨烯材料组成,该研究小组还证实氮掺杂的纳米孔道石墨烯有望替代贵金属(如Pt)用于氧还原反应中^[85]。

2 展望

石墨烯自发现至今只有10年,经过各领域研究者的共同努力,这一原子片层材料的制备技术日趋完善。目前的研究重点已经从简单的材料制备逐渐转向石墨烯片层的可控组装及其实际应用研究。基于胶体和界面化学的技术手段,从零维到三维的一系列石墨烯基自组装材料相继被开发出来。然而,目前距离石墨烯基多维度材料的完全可控组装及实际应用还有一定距离,今后的研究亟需在以下方面取得突破:目前的石墨烯自组装技术大多基于水溶性氧化石墨烯这一前驱体材料,合成过程中必然需要引入还原这一步骤来得到石墨烯的各种自组装结构,因此从天然石墨或者石墨烯纳米片出发,直接对石墨烯进行可控组装的技术尤为关键;石墨烯二维片层结构向不同维度组装形态变化过程中的构效关系尚不明确,这方面研究需注重理论计算与材料制备的结合与互补;有待开发出一种通用技术,用以控制石墨烯纳米

片在所有维度上的自组装行为;计算化学结果预测出柔性的石墨烯片层能够发生形态转变(如卷曲、褶皱和折叠等),在纳米尺度形成各种不同形态的自组装构型,然而目前多种预测结构的存在还有待试验的检验,材料制备研究任重道远,具有分级结构的多维度组装材料鲜被报道。

总之,石墨烯这一二维晶体材料的研究已经不单单局限于其原子片层结构,如同中国传统折纸艺术一样,柔韧的石墨烯片层就像一张自由纸片,能够产生绚丽的形态和结构变化,演绎从0D到3D的不同组装结构。随着研究的深入,我们有理由相信石墨烯的多维度材料构筑领域将不断出现新的研究结果,得到一系列结构独特性能优异的组装形态,从而为石墨烯的实际应用奠定坚实的基础。

参考文献(References)

- [1] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, et al. C₆₀: Buckminsterfullerene [J]. *Nature*, 1985, 318(6042): 162-163.
- [2] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. *Nature*, 1991, 354(6348): 56-58.
- [3] 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.
- [4] Wan W B, Zhao Z B, Fan Y R, et al. Graphene derivatives: Synthesis and applications[J]. *Progress in Chemistry*, 2011, 23(9): 1883-1891.
- [5] Wick P, Louw-Gaume A E, Kucki M, et al. Classification framework for graphene-based materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(30): 7714-7718.
- [6] Yadav A, Mishra P C. Polyradicals of polycyclic aromatic hydrocarbons as finite size models of graphene: Highly open-shell nature, symmetry breaking, and enhanced-edge electron density[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2013, 117(36): 8958-8968.
- [7] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(3): 183-191.
- [8] Wang S, Tang L A, Bao Q, et al. Room-temperature synthesis of soluble carbon nanotubes by the sonication of graphene oxide nanosheets[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(46): 16832-16837.
- [9] Lu J, Yeo P S E, Gan C K, et al. Transforming C₆₀ molecules into graphene quantum dots[J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(4): 247-252.
- [10] Castillo-Martinez E, Carretero-Gonzalez J, Sovich J, et al. High temperature structural transformations of few layer graphene nanoribbons obtained by unzipping carbon nanotubes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(1): 221-228.
- [11] Kosynkin D V, Higginbotham A L, Smit'skii A, et al. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons[J]. *Nature*, 2009, 458(7240): 872-876.
- [12] Jiao L, Zhang L, Wang X, et al. Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes[J]. *Nature*, 2009, 458(7240): 877-880.
- [13] Ma X, Zachariah M R, Zangmeister C D. Crumpled nanopaper from graphene oxide[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(1): 486-489.
- [14] Luo J, Jang H D, Sun T, et al. Compression and aggregation-resistant particles of crumpled soft sheets[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(11): 8943-8949.
- [15] Wang W N, Jiang Y, Biswas P. Evaporation-induced crumpling of graphene oxide nanosheets in aerosolized droplets: Confinement force relationship[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, 3(21):

- 3228–3233.
- [16] Mao S, Wen Z, Kim H, et al. A general approach to one-pot fabrication of crumpled graphene-based nanohybrids for energy applications[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(8): 7505–7513.
- [17] Yang H, Wang Y, Song Y, et al. Assembling of graphene oxide in an isolated dissolving droplet[J]. *Soft Matter*, 2012, 8: 11249–11254.
- [18] 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: 650–657.
- [19] Hu C, Zhao Y, Cheng H, et al. Graphene microtubings: Controlled fabrication and site-specific functionalization[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(11): 5879–5884.
- [20] Xiang C, Behabtu N, Liu Y, et al. Graphene nanoribbons as an advanced precursor for making carbon fiber[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(2): 1628–1637.
- [21] Zheng J, Liu H T, Wu B, et al. Production of high-quality carbon nanoscrolls with microwave spark assistance in liquid nitrogen[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(21): 2460–2463.
- [22] Mpourmpakis G, Tylianakis E, Froudakis G E. Carbon nanoscrolls: A promising material for hydrogen storage[J]. *Nano Letters*, 2007, 7(7): 1893–1897.
- [23] Viculis L M, Mack J J, Kaner R B. A chemical route to carbon nanoscrolls[J]. *Science*, 2003, 299(5611): 1361–1361.
- [24] Xie X, Ju L, Feng X, et al. Controlled fabrication of high-quality carbon nanoscrolls from monolayer graphene[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(7): 2565–2570.
- [25] Chen H, Müller M B, Gilmore K J, et al. Mechanically strong, electrically conductive, and biocompatible graphene paper[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(18): 3557–3561.
- [26] Dikin D A, Stankovich S, Zimney E J, et al. Preparation and characterization of graphene oxide paper[J]. *Nature*, 2007, 448(7152): 457–460.
- [27] Yang X, Zhu J, Qiu L, et al. Bioinspired effective prevention of restacking in multilayered graphene films: Towards the next generation of high-performance supercapacitors[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(25): 2833–2838.
- [28] Wan W, Li L, Zhao Z, et al. Ultrafast fabrication of covalently cross-linked multifunctional graphene oxide monoliths[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(31): 4915–4921.
- [29] Hu H, Zhao Z, Wan W, et al. Ultralight and highly compressible graphene aerogels[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(15): 2219–2223.
- [30] Tang Z, Shen S, Zhuang J, et al. Noble-metal-promoted three-dimensional macroassembly of single-layered graphene oxide[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(27): 4603–4607.
- [31] Chen Y, Guo F, Jachak A, et al. Aerosol synthesis of cargo-filled graphene nanosacks[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(4): 1996–2002.
- [32] Zhou G W, Wang J, Gao P, et al. Facile spray drying route for the three-dimensional graphene-encapsulated Fe₂O₃ nanoparticles for lithium ion battery anodes[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(3): 1197–1204.
- [33] Xie K, Qin X, Wang X, et al. Carbon nanocages as supercapacitor electrode materials[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(3): 347–352.
- [34] Yoon S M, Choi W M, Baik H, et al. Synthesis of multilayer graphene balls by carbon segregation from nickel nanoparticles[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(8): 6803–6811.
- [35] Wu L, Feng H, Liu M, et al. Graphene-based hollow spheres as efficient electrocatalysts for oxygen reduction[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(22): 10839–10843.
- [36] Lee J S, Kim S I, Yoon J C, et al. Chemical vapor deposition of mesoporous graphene nanoballs for supercapacitor[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(7): 6047–6055.
- [37] Bachmatiuk A, Mendes R G, Hirsch C, et al. Few-layer graphene shells and nonmagnetic encapsulates: A versatile and nontoxic carbon nanomaterial[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(12): 10552–10562.
- [38] Lee S, Hong J, Koo J H, et al. Synthesis of few-layered graphene nanoballs with copper cores using solid carbon source[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(7): 2432–2437.
- [39] Guo P, Song H, Chen X. Hollow graphene oxide spheres self-assembled by W/O emulsion[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(23): 4867–4874.
- [40] Wan W, Zhao Z, Hughes T C, et al. Graphene oxide liquid crystal pickering emulsions and their assemblies[J]. *Carbon*, 2015, 85: 16–23.
- [41] Pan D Y, Zhang J C, Li Z, et al. Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(6): 734–738.
- [42] Hu C, Yu C, Li M, et al. Chemically tailoring coal to fluorescent carbon dots with tuned size and their capacity for Cu(II) detection[J]. *Small*, 2014, 10(23): 4926–4933.
- [43] Yan X, Cui X, Li L S. Synthesis of large, stable colloidal graphene quantum dots with tunable size[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(17): 5944–5945.
- [44] Xu Z, Gao C. Aqueous liquid crystals of graphene oxide[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(4): 2908–2915.
- [45] Xu Z, Gao C. Graphene chiral liquid crystals and macroscopic assembled fibres[J]. *Nature Communications*, 2011, 2: 571–579.
- [46] Xu Z, Gao C. Graphene in macroscopic order: Liquid crystals and wet-spun fibers[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2014, 47(4): 1267–1276.
- [47] Jalili R, Aboutalebi S H, Esrafilzadeh D, et al. Graphene oxide: 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, 43: 5345–5354.
- [48] Xu Z, Sun H, Zhao X, et al. Ultrastrong fibers assembled from giant graphene oxide sheets[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(2): 188–193.
- [49] Xu Z, Zhang Y, Li P, et al. Strong, conductive, lightweight, neat graphene aerogel fibers with aligned pores[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(8): 7103–7113.
- [50] Dong Z, Jiang C, Cheng H, et al. Facile fabrication of light, flexible and multifunctional graphene fibers[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(14): 1856–1861.
- [51] Hu C, Zhao Y, Cheng H, et al. Graphene microtubings: Controlled fabrication and site-specific functionalization[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(11): 5879–5884.
- [52] Cheng 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.
- [53] Taroni A. Motorizing graphene fibres[J]. *Nature Materials*, 2014, 13(3): 223–223.
- [54] Li X, Zhao T, Chen Q, et al. Flexible all solid-state supercapacitors based on chemical vapor deposition derived graphene fibers[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(41): 17752–17757.
- [55] Li X, Sun P, Fan L, et al. Multifunctional graphene woven fabrics[J].

- Scientific Reports, 2012, 2: 395–402.
- [56] Wang Y, Bian K, Hu C, et al. Flexible and wearable graphene/polypyrrole fibers towards multifunctional actuator applications[J]. Electrochemistry Communications, 2013, 35: 49–52.
- [57] Zhao Y, Song L, Zhang Z, et al. Stimulus-responsive graphene systems towards actuator applications[J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(12): 3520–3536.
- [58] Yang Z, 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.
- [59] Chen Q, Meng Y, Hu C, et al. MnO₂-modified hierarchical graphene fiber electrochemical supercapacitor[J]. Journal of Power Sources, 2014, 247: 32–39.
- [60] Hu Y, Cheng H, Zhao F, et al. All-in-one graphene fiber supercapacitor[J]. Nanoscale, 2014, 6(12): 6448–6451.
- [61] Patra N, Wang B, Král P. Nanodroplet activated and guided folding of graphene nanostructures[J]. Nano Letters, 2009, 9(11): 3766–3771.
- [62] Zheng J, Liu H, Wu B, et al. Production of high-quality carbon nanoscrolls with microwave spark assistance in liquid nitrogen[J]. Advanced Materials, 2011, 23(21): 2460–2463.
- [63] Wan W, Zhao Z, Hu H, et al. Folding of graphene into elastic nanobelts[J]. Carbon, 2014, 76: 46–53.
- [64] Wan W, Zhao Z, Hu H, et al. Highly controllable and green reduction of graphene oxide to flexible graphene film with high strength[J]. Materials Research Bulletin, 2013, 48(11): 4797–4803.
- [65] Nair R R, Wu H A, Jayaram P N, et al. Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes[J]. Science, 2012, 335(6067): 442–444.
- [66] Li D, Muller M B, Gilje S, et al. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets[J]. Nat Nano, 2008, 3(2): 101–105.
- [67] Skákalová V, Kaiser A B, Dettlaff-Weglikowska U, et al. Effect of chemical treatment on electrical conductivity, infrared absorption, and Raman spectra of single-walled carbon nanotubes[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(15): 7174–7181.
- [68] Yang X, Qiu L, Cheng C, et al. Ordered gelation of chemically converted graphene for next-generation electroconductive hydrogel films[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(32): 7325–7328.
- [69] Yang X, Cheng C, Wang Y, et al. Liquid-mediated dense integration of graphene materials for compact capacitive energy storage[J]. Science, 2013, 341(6145): 534–537.
- [70] Chen C, Yang Q H, Yang Y, et al. Self-assembled free-standing graphite oxide membrane[J]. Advanced Materials, 2009, 21(29): 3007–3011.
- [71] Lü W, Xia Z, Wu S, et al. Conductive graphene-based macroscopic membrane self-assembled at a liquid-air interface[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(10): 3359–3364.
- [72] Lü W, Li Z, Zhou G, et al. Tailoring microstructure of graphene-based membrane by controlled removal of trapped water inspired by the phase diagram[J]. Advanced Functional Materials, 2014, 24(22): 3456–3463.
- [73] Wang D W, Li F, Zhao J, et al. Fabrication of graphene/polyaniline composite paper via in situ anodic electropolymerization for high-performance flexible electrode[J]. ACS Nano, 2009, 3(7): 1745–1752.
- [74] Chen S, Duan J, Jaroniec M, et al. Nitrogen and oxygen dual-doped carbon hydrogel film as a substrate-free electrode for highly efficient oxygen evolution reaction[J]. Advanced Materials, 2014, 26(18): 2925–2930.
- [75] Worsley M A, Pauzauskis P J, Olson T Y, et al. Synthesis of graphene aerogel with high electrical conductivity[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(40): 14067–14069.
- [76] Xu Y, Sheng K, Li C, et al. Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process[J]. ACS Nano, 2010, 4(7): 4324–4330.
- [77] Xu Y, Wu Q, Sun Y, et al. Three-dimensional self-assembly of graphene oxide and DNA into multifunctional hydrogels[J]. ACS Nano, 2010, 4(12): 7358–7362.
- [78] Bai H, Li C, Wang X, et al. On the gelation of graphene oxide[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(13): 5545–5551.
- [79] Ling Q, Jeffery Z L, Shery L Y C, et al. Biomimetic superelastic graphene-based cellular monoliths[J]. Nature Communications, 2012, 3: 1241–1241.
- [80] Sun H, Xu Z, Gao C. Multifunctional, ultra-flyweight, synergistically assembled carbon aerogels[J]. Advanced Materials, 2013, 25(18): 2554–2560.
- [81] Nanomaterials: Solid carbon, springy and light[J]. Nature, 2013, 494(7438): 404–404.
- [82] Chen Z, Ren W, Gao L, et al. Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition[J]. Nature Materials, 2011, 10(6): 424–428.
- [83] Li N, Chen Z, Ren W, et al. Flexible graphene-based lithium ion batteries with ultrafast charge and discharge rates[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2012, 109(43): 17360–17365.
- [84] Ito Y, Tanabe Y, Qiu H J, et al. High-quality three-dimensional nanoporous graphene[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(19): 4822–4826.
- [85] Ito Y, Qiu H J, Fujita T, et al. Bicontinuous nanoporous N-doped graphene for the oxygen reduction reaction[J]. Advanced Materials, 2014, 26(24): 4145–4150.

(责任编辑 王媛媛)

《科技导报》征集“封面文章”

为快速反映中国最新科技研究成果,《科技导报》拟利用刊物最显著位置——封面将最新科研成果第一时间予以突出报道。来稿要求:研究成果具创新性或新颖性;反映该领域中国乃至世界前沿研究水平;可以图片形式予以反映,图片美观、清晰、分辨率超过300dpi;文章篇幅不限,要说明研究的背景、方法、取得的结果,以及结论。在线投稿:www.kjdb.org。