石墨烯的组装和织构调控: 碳功能材料的液相制备方法

陶莹^①, 杨全红^{①②*}^① 天津大学化工学院, 绿色合成与转化教育部重点实验室, 天津 300072;^② 清华大学深圳研究生院深圳市炭功能材料工程实验室, 深圳 518055

* 联系人, E-mail: qhyangcn@tju.edu.cn

2014-07-11 收稿, 2014-08-25 接受

国家自然科学基金(51372167)和国家重大科学研究计划(2014CB932400)资助

摘要 石墨烯是 sp^2 杂化碳质材料的基本结构单元, 为构筑具有特定结构和功能的碳质材料带来新的契机. 通过石墨烯/氧化石墨烯的液相组装和组装体织构的二次调控可以实现新颖碳功能材料的可控制备, 这种液相制备方法实现了碳结构单元在溶液相直接自组装构建固相碳质材料. 相比较而言, 碳功能材料制备的经典方法, 如固相炭化方法侧重于材料宏观尺度的结构和形态调控(如碳纤维), 气相沉积方法长于在微观层面实现材料结构控制(如碳纳米管); 而这种基于石墨烯自组装的液相制备方法架起了从微观到宏观的桥梁, 实现了材料介观织构的精确构建. 结合本课题组近年来的研究工作, 本文对与石墨烯相关的液相结构组装和组装体织构调控方面的研究进展进行了简要评述和前景展望, 并着重介绍了几种新颖的石墨烯基多孔碳功能材料.

关键词

石墨烯/氧化石墨烯
结构组装
织构调控
碳功能材料
液相制备
高体积能量密度储能

20 世纪 80 年代以来, 碳纳米材料研究的兴起极大地推动了碳质材料科学的发展, 也为重新理解传统碳质材料提供了新视角. 1985 年富勒烯的发现^[1]和 1991 年碳纳米管的问世^[2]将碳质材料的研究推向碳质纳米材料这一新的研究范畴, 2004 年石墨烯的成功剥离^[3]更是引发了碳科学界新一轮的研究热潮. 随着越来越多的奇特物理性质相继被发现以及在众多应用领域优异的表现, 石墨烯迅速成为科学研究的热点领域. 完美的石墨烯是由碳六元环按照蜂窝状结构组成的单原子厚度的二维晶体, 可以看作是被剥离的单层石墨片层, 其厚度仅为 0.335 nm, 不平整, 有起伏和褶皱. 从化学本质看, 石墨烯又是一种具有弱相互作用的软材料^[4], 被认为是所有 sp^2 杂化碳质材料的基本结构单元^[5,6].

通过结构组装, 石墨烯片层可以构建具有特定结构的碳功能材料, 将石墨烯在纳米尺度的优异性能反映到宏观材料上, 同时可能衍生出宏观尺度的

特殊性能, 从而最终实现碳质材料的功能导向设计和宏量可控制备^[7,8]. 区别于制备传统碳质材料通常所采用的固相炭化法以及制备碳纳米材料常用的气相沉积法, 以石墨烯或氧化石墨烯为结构单元, 通过液相组装可以实现碳功能材料的可控制备, 可以看作是碳质材料的液相制备方法. 相比固相炭化方法和气相沉积技术, 基于溶液相的制备方法在材料介观织构调控方面具有较为明显的优势. 本文结合本课题组近年来的研究工作, 对目前基于石墨烯的液相结构组装及基于溶剂可控脱除的织构调控方面的工作进行了归纳总结, 重点评述了石墨烯在构筑三维多孔结构碳质材料方面的研究进展并对其发展前景进行了展望.

1 基于石墨烯的结构组装

与其他纳米材料类似, 通过结构设计和组装获得具有特定功能的宏观形态材料, 即宏观尺度易于

引用格式: 陶莹, 杨全红. 石墨烯的组装和织构调控: 碳功能材料的液相制备方法. 科学通报, 2014, 59: 3293–3305

Tao Y, Yang Q H. Graphene assembly and texture control: Solution-processed methods for carbonaceous functionalized materials (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2014, 59: 3293–3305, doi: 10.1360/N972014-00728

操控的碳功能材料,是拓展和加快石墨烯实际应用的重要途径.目前已经发展了多种构建石墨烯基宏观材料的方法,实现了不同维度石墨烯基宏观材料的组装,构建了包括纤维(一维)、薄膜(二维)、泡沫或块体材料(三维)等众多形态各异的碳功能材料.薄膜是材料的一种重要利用形式,而石墨烯基薄膜材料的制备已经取得很好的研究进展,目前已经发展了很多成膜方法,如真空过滤成膜^[9-12]、化学气相沉积(CVD)^[13]、气液界面自组装成膜^[14-19]、涂覆法^[20]、LB 膜法^[21]等多种方法,也发展了诸多有前景的应用领域^[22].本课题组^[14]提出气液界面自组装成膜方法,采用该方法制备的无支撑氧化石墨烯薄膜厚度和大小易于调节,具有良好的机械性能和光学特性.进一步的研究表明气液界面是实现石墨烯二维组装的理想场所,气液界面自组装法在可控制备二元或多元组分均匀杂化膜方面具有独特的优势^[15-17].除此之外,一维的石墨烯基纤维及三维泡沫或块体材料的制备也受到越来越多的关注,实际上它们和石墨烯基薄膜没有实质的差别和明显的界限,各种维度的石墨烯基宏观材料是相互联系的统一体.可以说从基底的选择或者制备参数的调节上能够实现这几种宏观形态的转换,最终根据应用领域选择相应参数即可获得相应宏观形态.下面分类介绍基于石墨烯的液相组装方法,并对石墨烯基三维多孔泡沫和块体材料予以重点评述.

1.1 模板法

模板法是利用模板控制材料形貌和内部结构的一种材料制备方法.目前,采用模板法实现石墨烯结构组装有 2 种主要途径:(1) 直接利用模板通过 CVD 法生长具有三维网状结构的石墨烯^[23-27];(2) 在液相体系中利用模板实现对石墨烯片层在三维空间的重新组织和排列,主要包括冰模板法^[28-30]、水滴模板法^[31-33]和高分子聚合物模板法^[34,35]等.冰模板法通过控制溶剂的结晶情况来实现基元材料的有序组装,当溶剂结冰时,自发的相分离将纳米粒子富集在冰晶间^[36].如果纳米粒子的浓度足够高,这些粒子就能形成连续的三维网络,冰晶升华后便形成三维大孔蜂窝状结构^[30].Qiu 等人^[28]将氧化石墨烯溶液和维生素 C 混合,先置于沸水浴中使氧化石墨烯部分还原,再于冰浴中冷冻后在室温下解冻,然后将其深度还原,最后将得到的凝胶依次经过渗析、冷冻干燥以

及热处理得到高弹性蜂窝状多孔石墨烯块体.冰模板法获得的多孔结构是由复杂的液-固和固-固的动态接触决定的,他们发现氧化石墨烯的官能团含量对上述作用具有重要的影响.当将氧化石墨烯的还原程度控制在碳氧原子比为 1.93 时,片层间的 π - π 作用增强,结合对冷冻条件的控制就能形成有序的蜂窝状多孔结构.该材料在承受自重的 5 万倍以上负荷时依然能保持结构完整性,并且可以快速恢复到初始状态的 80%以上.不仅如此,这种弹性材料具有超高的能量吸收能力和良好的导电性.冰模板法也可以用来制备石墨烯复合材料,Vickery 等人^[29]用聚苯乙烯分散的石墨烯溶液和聚乙烯醇(PVA)的均匀混合液,通过液氮中的单向冻结和冷冻干燥过程制备了海绵状三维有序石墨烯/聚合物复合材料;通过控制浸渍速度和冷冻温度梯度可以调控该材料的微观结构.Estevez 等人^[30]将 Nafion、氧化石墨烯以及氯铂酸混合水溶液利用冰模板技术得到多孔网络,进一步用水合肼或者柠檬酸钠将氧化石墨烯和氯铂酸分别还原为石墨烯(GS)和 Pt 纳米粒子,最终得到膜或块体多功能导电大孔 Nafion/GS/Pt 复合材料.该材料集高电子(rGO)和高离子(Nafion)传导特性、多孔性以及催化活性(Pt 纳米粒子)于一体,是应用于燃料电池和生物传感的理想材料.除冰晶以外,水滴、多种高分子聚合物等也可以作为模板构造具有特殊结构和形貌的石墨烯宏观材料.水滴模板法又称呼吸图法(breath-figure method),是一种简单有效的大面积制备有序多孔结构的方法.它主要利用与水不互溶的低沸点有机溶剂的快速挥发使潮湿气流中的水蒸气在溶液表面凝结,微小的球状液滴在表面张力和表面对流作用下有序排列而分散在溶液中,当溶剂和水完全挥发后,便形成具有蜂窝状有序排列的多孔结构.基于这种方法制备的柔性有序大孔氧化石墨烯膜^[31]、自支撑的蜂窝状石墨烯膜^[32,33]以及它们的功能化材料在储能、催化剂载体、传感器、水处理等方面有巨大的应用前景.Choi 等人^[34]以聚苯乙烯胶体粒子为模板,采用抽滤法构造了由相互连结的改性石墨烯构成的三维大孔石墨烯膜,该三维多孔网络的大比表面积($194 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)和高导电性(1204 S m^{-1})等特点赋予其良好的离子和电子传输特性.Chen 等人^[35]以聚甲基丙烯酸甲酯球为硬模板,通过真空过滤和热处理得到三维大孔石墨烯膜,作为无黏结剂的超级电容器电极表现出良好的倍率性能.

1.2 水热自组装

水热法是指以水为溶剂,通过加热在密闭的压力容器中营造高温高压环境从而促进反应或组装过程进行,是制备功能材料的常用方法.这种方法适合于均匀的液相体系,为从水溶性良好的氧化石墨烯出发实现石墨烯的组装提供了理想的条件.目前运用该方法已经成功实现石墨烯在多种体系下的三维组装^[37~49],图1给出了采用水热自组装法制备石墨烯基三维组装体的几个典型例子^[37~43].王训课题组^[37]在贵金属和葡萄糖的存在下将氧化石墨烯在水热条件下首次组装成三维多孔宏观体,该材料具有优异的机械性能,对 Heck 反应显示出较高的催化活性和选择性,有望成为固定床或流动床的理想催化剂.石高全课题组^[38]从氧化石墨烯溶液出发采用水热自组装法制备出具有三维网络结构的石墨烯水凝胶,作为超级电容器电极材料表现出优异的性能.Jiang 等人^[44]引入二价金属离子(Ca^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}),增

强了石墨烯片层间的化学交联作用,在低温水热条件(120)下将氧化石墨烯自组装成凝胶状三维结构,经过 PVA 溶液浸泡和冷冻干燥获得 PVA 增强的三维石墨烯多孔块体材料. Wu 等人^[39]报道了一种均匀负载 Fe_3O_4 纳米颗粒的氮掺杂三维石墨烯气凝胶,该材料在碱性电解液中显示出良好的氧还原活性,有望成为高效的燃料电池阴极催化剂. Zhao 等人^[41]在硫脲的辅助下制备了用于水净化的石墨烯海绵,该材料孔结构和表面性质可调控、机械强度高,对不同的水污染物如染料、油,还有一些有机溶剂均表现出很高的吸附容量. 硼氮共掺杂的三维石墨烯气凝胶具有连续的多孔体系、大的比表面积和良好的导电性,作为电极材料构造的新型全固态超级电容器展现出良好的电容性能^[42]. 本课题组^[48]从氧化石墨烯出发,引入富羟基链状高分子 PVA,在水热条件下使氧化石墨烯片层相互搭接卷曲形成石墨烯三维多孔网络,经冷冻干燥和热处理后得到一种新型的石墨烯基三

图1 (网络版彩色)水热自组装法制备石墨烯基三维组装体的几个典型例子^[37~43]

(a) 贵金属辅助下制备的氧化石墨烯三维宏观体^[37]; (b) 一步水热法制备的石墨烯水凝胶^[38]; (c) 负载 Fe_3O_4 纳米颗粒的氮掺杂石墨烯气凝胶及其制备过程^[39]; (d) 超轻石墨烯气凝胶及其扫描电子显微镜 SEM 图^[40]; (e) 不同形状的石墨烯海绵^[41]; (f) 硼氮共掺杂石墨烯气凝胶的制备过程^[42]; (g) 水热共组装法制备三维多孔石墨烯杂化体系的过程示意图^[43]

维层次孔碳. 结果表明, 适量 PVA 的加入显著提高了材料的比表面积, 达到 $1016 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. 如图 2 所示, 不同于活性炭中由石墨微晶堆叠形成的楔形孔, 该材料具有独特的类球形层次孔体系. 这种类球形孔体系是冷冻干燥过程中冰晶慢慢升华后留下的, 孔径从几纳米到几微米不等, 孔和孔之间相互贯通, 提供了畅通的离子通道, 同时石墨烯片层相互搭接, 形成快速的电子传输网络. 这种结构缺陷少、孔隙发达和导电性好兼具的新型多孔碳作为高效吸附剂和储能材料展现出巨大的潜力. 另外, 本课题组^[50]以水热法制备的石墨烯基水凝胶为反应性模板, 通过强氧化剂 KMnO_4 与石墨烯片层中碳原子之间的原位氧化还原反应, 成功制备了多孔 MnO_2 纳米材料. 该方法制得的 MnO_2 复制了石墨烯基水凝胶模板的三维多孔结构, 比表面达到 $145 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 作为超级电容器电极材料具有优异的倍率性能. 曲良体课题组^[40]将低浓度的氧化石墨烯溶液($0.35\sim 0.4 \text{ mg mL}^{-1}$)和 5%(体积分数)的吡咯混合液进行水热, 并经过冷冻干燥和高温热处理获得一种氮掺杂的超轻三维石墨烯网络; 该材料阻燃, 比表面积和电导率分别为 $280 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $(1.2\pm 0.2)\times 10^3 \text{ S m}^{-1}$, 具有极低的密度($2.1\pm 0.3 \text{ mg cm}^{-3}$), 可以支撑在蒲公英上, 对油和有机溶剂等污染物的吸附容量达到自重的 200~600 倍; 同时由于三维开放

的孔结构和氮掺杂(N/C 原子比约为 4.2%)的协同作用, 其作为电容器电极材料时比容量高达 484 F g^{-1} , 作为非金属催化剂对氧还原反应(ORR)表现出高效的催化活性. 类似地, 他们采用 2 mg mL^{-1} 的氧化石墨烯溶液和 5%(体积分数)的吡咯单体共同水热制备了石墨烯和吡咯复合凝胶, 经过电化学聚合后用获得石墨烯和聚吡咯复合凝胶作为可变形电极构造了耐压缩的超级电容器^[47]. Niu 等人^[43]提出一种借助一步水热法实现不同功能纳米材料和氧化石墨烯片层共组装制备三维多孔石墨烯杂化体系的通用方法. 该方法利用氧化石墨烯的两亲性, 将其作为表面活性剂在水中分散其他纳米材料, 再将混合液水热自组装形成凝胶, 冷冻干燥后即获得功能化多孔石墨烯复合材料. 为了验证方法的可行性和有效性, 他们将碳纳米管、InN 纳米线、 Zn_2SnO_4 纳米线、 MnO_2 纳米线、Au 纳米颗粒、 TiO_2 纳米颗粒、聚苯胺纳米纤维这 7 种典型的纳米材料和氧化石墨烯一起制备多孔石墨烯杂化材料, 并指出 TiO_2 和聚苯胺纳米复合材料用于光电化学和超级电容器材料表现出优异的性能. 可见, 水热共组装法是设计制备高性能石墨烯杂化材料的一种有前景的简单方法. 总之, 水热自组装可以同步实现氧化石墨烯片层的组装和部分还原, 不仅减少了石墨烯的团聚和堆叠, 而且在一定程度

图 2 (网络版彩色)石墨烯基三维层次孔碳的典型 SEM 图((a)~(c))和 TEM 图((d)~(f))^[48]
(g)为石墨烯基三维层次孔碳的结构模型图

上恢复了材料导电性并保留了部分官能团,对石墨烯基材料在储能、催化等领域的应用提供了便利.并且采用这种液相制备方法很容易将其他功能组分复合进石墨烯多孔网络,通过不同组分的多功能融合和协同效应进一步提高材料在储能、环境修复、催化、传感等领域的性能.

1.3 化学自组装

区别于水热自组装,我们将通过添加具有化学活性的功能性组分,从而促使氧化石墨烯溶液在温和条件下自组装形成三维凝胶类材料的一类过程归类为化学自组装.这些功能性组分(如 DNA、金属离子、有机物等)的加入增强了氧化石墨烯片层间的作用,从而使其可以在常温或者很低的反应温度(低于

100 °C)下实现三维结构组装.如图 3 所示,本课题组^[51]在 KMnO_4 辅助下将化学还原的石墨烯在温和条件下一步自组装制备了具有多孔核-层状壳复合结构的三维石墨烯宏观体,以它作为锂离子电池负极材料时库仑效率明显高于粉体石墨烯.在组装过程中,具有强氧化性的 KMnO_4 可能会和碳原子反应产生一些缺陷,这些缺陷可能作为活性位点增加了石墨烯片层相互连结的机会,进而促使片层形成了三维多孔网络.石高全课题组^[52]将氧化石墨烯和 DNA 一起组装成多功能水凝胶,其中单链 DNA 通过非共价作用桥接石墨烯片层从而促进了三维多孔网络的形成,该凝胶具有良好的机械强度和稳定性以及较好的染料吸附能力,并且具有自愈功能.另外,他们还利用 PVA 作为交联剂制备了氧化石墨烯/PVA 复合

图 3 (网络版彩色)具有核壳复合结构的三维石墨烯宏观体的制备过程及其形貌图^[51]

- (a) 石墨烯宏观体的一步自组装过程示意图; (b) 真空干燥(左)和未干燥(右)的宏观体; (c) 冷冻干燥后的石墨烯宏观体(不同高锰酸钾含量); (d) 宏观体表面的 SEM 图; (e) 宏观体内部的 SEM 图

凝胶, 该凝胶具有良好的生物适应性和 pH 敏感性, 能够用于 pH 调控的选择性药物缓释剂^[53]. Chen 等人^[54]利用不同的还原剂包括 NaHSO_3 , Na_2S , 维生素 C, HI, 对苯二酚, 在没有扰动的条件下通过氧化石墨烯的化学还原原位自组装得到多种石墨烯三维水凝胶和气凝胶, 并详细研究了它们的机械性能、热稳定性、导电性和比容量等特性. 俞书宏课题组^[55]将 FeSO_4 和氧化石墨烯的混合液一步组装得到三维多功能复合凝胶, 在这个过程中 Fe^{2+} 将氧化石墨烯还原并附着在片层上, 还原后的片层因为憎水性以及 π - π 作用相互连结成三维网络结构, 片层上的纳米粒子起到防止石墨烯片层聚集和稳定多孔结构的重要作用. 通过调节初始氧化石墨烯溶液的 pH, 可以得到石墨烯/ α - FeOOH 和有磁性的石墨烯/ Fe_3O_4 复合凝胶. 邱介山课题组^[56]采用功能化-冷冻干燥-微波还原的设计思路获得了高度可压缩的超轻石墨烯气凝胶 ($3\sim 5 \text{ mg cm}^{-3}$). 他们先在氧化石墨烯溶液中加入乙二胺(EDA), 混合均匀后在 95 °C 下加热 6 h 得到功能化的石墨烯水凝胶, 经冷冻干燥后置于惰性气氛中微波辐射 1 min 即得产品. EDA 是一种碱性弱还原性试剂, 能够链接在氧化石墨烯片层上, 促进片层上环氧基的亲核开环反应, 同时可能会产生位阻效应从而减少石墨烯片层间的堆叠, 而微波辐射有效地恢复了 sp^2 共轭体系和交联点的 π - π 作用, 从而产生了具有高弹性的独特结构. Sudeep 等人^[57]报道了一种由二维氧化石墨烯结构单元化学交联而成的有序多孔三维氧化石墨烯骨架, 由于该过程和普通聚合物单体聚合类似, 将这种交联的氧化石墨烯材料形象地称为聚-氧化石墨烯(poly-GO). 醇和醛可以发生加成反应生成半缩醛, 类似地, 氧化石墨烯上的羟基和戊二醛(GAD)的醛基间可发生作用生成半缩醛结构, 起到在相邻氧化石墨烯片层间连结的作用, 将两者的混合液在室温下陈化便可发生这种作用形成凝胶化样品, 将其冷冻干燥得到相互连结的多孔结构 poly-GO. 在添加 GAD 的同时添加间苯二酚可以进一步提高这种结构的稳定性, 另外在保持三维宏观形貌和微观结构的同时能通过还原 poly-GO 得到三维导电的石墨烯骨架. 这类三维多孔材料表现出良好的 CO_2 吸附能力, 经过多个吸脱附循环, 该三维网络结构依然较为稳定. 孔结构和表面化学性质易调以及无害低成本等特点使该材料作为吸附剂优于金属骨架化合物和分子筛等材料.

1.4 基于液晶性质的结构组装

氧化石墨烯能够形成液晶, 表现出定向排列的行为, 这一发现为构建具有特定结构的石墨烯基宏观材料提供了新的途径. Kim 课题组^[58]报道了氧化石墨烯溶液的液晶性质, 并指出氧化石墨烯液晶的取向可以通过磁场和机械变形调控. 高超课题组^[59-63]基于功能化石墨烯以及氧化石墨烯的液晶特性开展了一系列石墨烯宏观材料的组装工作. 他们发现当氧化石墨烯尺寸分布均匀时, 水溶性的功能化石墨烯或氧化石墨烯能形成手性液晶, 采用湿法纺丝工艺可将高浓度的氧化石墨烯液晶纺成数米长的连续氧化石墨烯纤维, 然后经过氢碘酸还原得到纯石墨烯宏观纤维^[59]. 这种纤维强而韧, 具有良好的导电性 ($\sim 2.5 \times 10^4 \text{ S m}^{-1}$) 和优异的机械性能, 可打结, 也可编织成不同形态, 如图 4 所示. 之后, 他们将湿法纺丝和冰模板法结合, 制备了具有“多孔芯-致密壳”结构的氧化石墨烯气凝胶纤维和圆柱体, 通过进一步还原获得兼具大比表面积、高强度和良好导电性的低密度多孔纯石墨烯纤维^[60]. 氧化石墨烯液晶中片层的有序排列决定了石墨烯纤维及三维组装体的有序多孔结构, 较之无序排列的石墨烯多孔材料而言, 石墨烯片层的有序排列赋予了多孔纤维和组装体良好力学性能. 几乎同时, 他们为提高实心石墨烯纤维强度, 改用大尺寸的氧化石墨烯片层(平均尺寸为 $18.5 \text{ }\mu\text{m}$)通过类似的液晶纺丝工艺获得高度有序排列的氧化石墨烯纤维, 减少了纤维中的缺陷, 然后通过化学还原获得了导电性能 ($\sim 4.1 \times 10^4 \text{ S m}^{-1}$) 和机械性能双优的纯石墨烯纤维^[61]. 随后, 他们将银纳米线和氧化石墨烯在 N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中形成的液晶混合, 获得银掺杂的石墨烯纤维, 其电导率高达 $9.3 \times 10^4 \text{ S m}^{-1}$, 导电性能提高了 3.3 倍, 并且这种复合石墨烯纤维具有良好的柔性, 是一种优良的可伸缩导体^[62]. 总之, Gao 课题组^[63]通过“氧化石墨烯/石墨烯化学-液晶-石墨烯纤维”这一路线将石墨烯片层组装成宏观有序的石墨烯材料, 使从石墨矿直接制备高性能碳基纤维成为现实, 同时也指出基于液晶性质的湿法纺丝工艺有待进一步发展. 俞书宏课题组^[64]也发现以氧化石墨烯溶液为原料采用湿态纺丝工艺及后续的化学还原可以宏量制备石墨烯纤维, 同时他们阐明了氧化石墨烯片能形成石墨烯纤维的机理, 认为凝固浴中的十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)通过中和氧化石墨烯的负电荷使片层静电斥力减小

图4 (网络版彩色)宏观氧化石墨烯纤维和化学还原石墨烯纤维^[59]

(a)~(d) 氧化石墨烯纤维, 其中(a)为4 m长的纤维(直径2 cm), (b), (c)为不同形貌纤维的SEM图, (d)为纤维断面图; (e), (f) 不同形貌石墨烯纤维的SEM图; (g), (h) 编制成不同形态的石墨烯纤维

发生卷曲进而形成纤维, 而且他们获得环氧树脂、聚N-异丙基丙烯酰胺和多壁碳纳米管复合的多功能石墨烯复合纤维, 进一步提升了石墨烯纤维的性能. 可见, 湿态纺丝工艺是制备石墨烯纤维的一个比较有前景的方法. 据 Jalili 等人^[65]报道, 不仅仅局限于水溶液, 大片的氧化石墨烯片层也可以在一系列有机溶剂中形成液晶, 从而在氧化石墨烯液晶中很容易分散和组织大量的难水溶性单壁碳纳米管(SWCNT). 他们发现 GO-SWCNT 混合液晶能自组装形成层层叠加的多功能复合膜, 该材料具有优异的机械性能, 其中杨氏模量大于 50 GPa, 抗拉强度高于 500 MPa.

1.5 其他组装方法

Worsley 等人^[66]采用 RF 溶胶-凝胶法制备出超低密度的石墨烯气凝胶, 该材料具有导电性好和比表面积大等特点, 其关键在于利用共价键而非物理搭接将石墨烯片层连接为三维多孔宏观结构, 在储能、催化和传感领域具有良好的应用前景. Worsley 等人^[67]又进一步研究了不同 RF 含量的石墨烯气凝胶, 探讨了各参数对微观结构、交联特性和宏观性质的影响, 获得了超大比表面积的三维石墨烯气凝胶. 如图 5 所示, 本课题组^[68]首次揭示了氧化石墨烯在固液界面的自组装行为, 氧化石墨烯能在多孔阳极氧化铝

(AAO)和氧化石墨烯溶液形成的固液界面上富集, 进而自组装形成氧化石墨烯凝胶. 得益于氧化石墨烯表面的羧基与 AAO 表面的羟基间的相互作用, 氧化石墨烯片层能吸附在 AAO 表面, 进而逐渐富集形成凝胶. 将该凝胶冷冻干燥并热处理还原后得到具有三维网络结构的石墨烯气凝胶, 其作为超级电容器电极材料表现出良好的电化学性能. Liu 等人^[69]利用高速真空浓缩仪在不同温度下制备了多孔石墨烯海绵和自支撑石墨烯膜, 由于在真空离心蒸发干燥过程中温度对氧化石墨烯蒸发速率和组装动力学的影响, 氧化石墨烯片层组装形成上述两种截然不同的宏观形态. Ahn 等人^[70]采用一种简单的泡核沸腾方法在不同的目标基体上自组装形成了泡沫状的石墨烯网络, 其导电性等性能可与 CVD 方法制备的材料媲美, 作为量子点敏化太阳能电池负极性能略好于先进的 Au 电极. 高超课题组^[71]采用“低温溶胶法”将大尺寸的氧化石墨烯片和碳纳米管的混合液直接冷冻干燥后经化学还原得到超轻全碳气凝胶, 两组分的协同效应赋予该材料高弹性、低密度、良好导电性、对有机溶剂和油具有快速大容量吸附能力等优良特性.

2 石墨烯组装体的结构调控

基于溶液相的石墨烯组装可以获得不同维度和

图 5 (网络版彩色)氧化石墨烯水凝胶在固液界面的形成过程^[68]

(a) 氧化石墨烯水凝胶在 AAO 表面的形成过程示意图; (b), (c) 氧化石墨烯水凝胶的照片; (d) 氧化石墨烯水凝胶的反转测试

结构的宏观形态的组装体;而这些组装体往往含有大量的水或者其他溶剂,通过溶剂脱除过程的调控,可以调控石墨烯片层的组织方式(石墨烯片层的取向和堆积密度),从而获得不同织构的碳基功能材料(密度或者不同的孔隙结构)^[72,73]。换言之,石墨烯的液相结构组装涉及到溶剂和石墨烯片层间的相互作用,为材料织构的后期调控提供了良好条件;对石墨烯的组装体结构进一步调控能够实现直接组装难以实现的介观织构控制,是组装技术的补充和延续。目前基于石墨烯织构调控的研究还处在发展的起始阶段,尚未引起人们的广泛重视。

在水溶液的气液界面上可以通过界面组装获得无支撑的氧化石墨烯薄膜,通过直接的干燥脱水,可以获得片层紧密排列的薄膜^[14]。本课题组^[72]受水的三相图启发,通过营造不同的脱水条件,调控水分子(水、汽或冰)对片层的作用,实现了对气液界面自组装制备的氧化石墨烯薄膜微结构的剪裁,制备出具有独特复合结构的新型薄膜。具体的过程是:在体系压强快速降低的时候,水在跨越其三相平衡点时会发生剧烈暴沸。一部分水分子以气态形式从薄膜内部快速脱出,使得氧化石墨烯片层取向从水平堆叠转变到竖直状态;同时薄膜内部剩余的液态水立即凝结为冰晶,这种突然相变使得片层的堆叠状态发

生变化,形成相互交联的多孔网络结构,随后冰晶升华,最终获得具有开放层级孔道结构的氧化石墨烯薄膜。如图 6 所示,该薄膜一侧为层状结构,保证了其具有较好的力学性能,而另一侧的片层在干燥过程中由于水分脱除施加的作用力由平行排列变为竖直排列,中间则是片层相互交联形成的三维网络结构。这种独特的结构使薄膜本身可以作为一种超滤材料应用于水体净化等领域,同时在高功率电容器方面也表现出了良好的应用潜力。此外,该薄膜对硫以及锂硫电池反应中产生的多硫化物具有很强的吸附性能,含硫复合薄膜作为锂硫电池正极材料表现出良好的容量特性,对锂硫柔性薄膜器件的研发和应用上具有很大的指导意义。Niu 等人^[74]受发酵法制作松软多孔面包的启发,采用类似的原理将氧化石墨烯层状膜放在水热釜中经化学还原产气过程转化为具有开放孔结构的质轻石墨烯泡沫。该材料具有吸油憎水的特性,作为柔性超级电容器电极材料其比容量为 110 F g^{-1} ,远高于同样条件下的致密膜。

作为超级电容器电极材料主力的碳基材料,尤其是近年发展起来的碳纳米材料密度往往比较低(大多情况下密度 $< 0.8 \text{ g cm}^{-3}$)^[75-77]。用于商业化的电化学储能器件时,较低的密度意味着在限定的装填体积内较小的活性物质质量和较小的能量密度。此外,

图6 具有开放层级孔道结构的氧化石墨烯薄膜(GGOM)及其 SEM 形貌图^[72]

(a) 柔性GGOM的照片; (b) GGOM截面的SEM图; (c), (d) 标记区域相应的SEM放大图; (e) GGOM上表面的SEM图; (f) GGOM下表面的SEM图, 插图为相应放大图

碳质纳米材料较低的堆积密度也导致电极中大量的“富余”空间(离子储存的无效空间)被电解液填充,从而增加了器件的重量而没有贡献容量^[76]。因此,尽管目前发展起来很多具有高能量密度的新型碳质纳米材料,但当基于整个器件而言时,多数材料的重量和体积能量密度均表现一般。其中一个重要原因是目前对新型碳质纳米电极材料的讨论大多只关注材料的质量比容量特性而忽略了更有实用价值的体积比容量特性。随着社会对小巧便携式能源系统需求的快速增长,电化学储能系统的体积将越来越有限,因此提高器件的体积能量密度至关重要。石墨烯基碳质材料作为电极材料的发展也面临着同样的问题,也就是说如何在实现石墨烯的高度致密组装的同时保持丰富的孔隙结构依然是一个极富挑战性的课题。

采用液相组装获得的石墨烯基三维组装体往往含有丰富的水分,脱除这些水分最常用方式是冷冻干燥。在冷冻干燥过程中,水分首先转变为冰晶再升华脱除,升华过程中冰晶与石墨烯片层间的作用力很小,使组装体结构基本得以保持。利用这种方法,多个课题组相继获得超低密度的石墨烯基多孔材料^[28,40,56,71],而本课题组^[73]在石墨烯基三维多孔结构的基础上进行二次结构调控,通过控制水的脱除方式

改变石墨烯片层的组织方式,保证石墨烯开放表面的同时提高了片层排列的致密度,制备了一种由紧密搭接的石墨烯构成的结构致密同时孔隙丰富的新型碳质纳米材料。如图7所示,与冷冻干燥脱水方式得到泡沫状多孔石墨烯宏观体(PGM)不同,通过水的蒸发干燥过程获得了体积缩小十甚至上百倍的坚硬块体石墨烯基高密度多孔碳(HPGM)。从SEM图中可以看出,该材料完全没有了丰富的中孔和大孔网络,而是呈现出致密无孔的微观形貌,其密度达到 1.58 g cm^{-3} 。尽管和PGM的密度相差80多倍,但它们的比表面积相近。这说明尽管石墨烯三维网络在蒸发干燥过程中收缩很大,大中孔基本消失,但这一过程并没有损失石墨烯的可利用表面。这2种材料在形貌和微观结构上的巨大差异关键在于2种干燥过程中水分子和石墨烯三维网络间的相互作用不同。在冷冻干燥过程中,石墨烯基水凝胶内的水会凝固成冰晶,从而和石墨烯片层脱离,冰的升华过程对石墨烯片层的影响很小,水热过程中形成的三维网络结构便能按原样保留下来,于是得到具有丰富大中孔网络的低密度多孔碳材料PGM。而在蒸发干燥过程中,由于表面张力的作用,液态水趋向于向内部收缩,从而对临近的石墨烯片层产生向内拉动的作用力。随着水的蒸发,这种向

图 7 (网络版彩色)不同干燥条件下石墨烯基高密度多孔碳的制备过程示意图^[73]

内的牵引力同时拉动柔性石墨烯片层向内收缩,从而导致石墨烯三维网络同步收缩. 当其内部大量的水蒸发以后,孔急剧收缩,石墨烯片层高度卷曲致密排列,其体积剧减,密度大幅增加,形成坚硬的高密度材料. 又因为石墨烯片层已经搭接形成稳定的三维网络结构,导致石墨烯片层不能无限收缩,从而保证了原有多孔通道的存在,并且孔尺寸的减小没有降低石墨烯的表面积,最终得到具有微孔和小中孔的高密度多孔碳材料 HPGM. 它很好地平衡了高密度和多孔性两大矛盾因素,作为超级电容器电极材料具有非常高的体积比容量,达到 376 F cm^{-3} ,这是目前报道的水系碳基超级电容器的最高值. 可见,控制溶剂脱除过程能够控制溶剂对石墨烯片层的作用方式,实现对石墨烯片层排列方式的二次调控,是一种有效的调控石墨烯微观织构、获得新型碳质材料的方法.

3 结论与展望

基于石墨烯的结构组装与织构调控是发展新型

碳质材料、拓宽石墨烯应用领域的重要方法,是推动石墨烯产业化进程的有力手段. 由于操纵自由度大、产品丰富、应用领域广、易于工业放大等特点,通过液相制备方法实现石墨烯宏观结构的构筑和调控显示出越来越重要的地位. 它开辟了在液相体系中直接制备固相碳质材料的新路径,通过溶液相脱除过程的调控实现了碳质材料介观织构的控制,开发出一系列具有独特结构和优异性能的碳基功能材料,在众多领域表现出良好的应用潜力. 目前,这一部分工作在石墨烯研究领域的发展速度和规模增长很快,处于机遇和挑战并存的重要阶段. 从发展情况看,基于石墨烯的液相结构组装和调控在开发组装方法、实现石墨烯片层的最优化利用、保持基元结构本征特性、调控组装结构等方面还需要进一步努力. 值得指出的是,和组装方法一样,开发后期调控技术也应在构筑石墨烯宏观结构的过程中受到重视. 同时,应该充分发挥液相制备过程的优势,构筑高性能石墨烯基复合结构,进一步拓宽石墨烯的应用领域.

参考文献

- 1 Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, et al. C_{60} : Buckminsterfullerene. *Nature*, 1985, 318: 162–163
- 2 Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354: 56–58
- 3 Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666–669
- 4 Cheng C, Li D. Solvated graphenes: An emerging class of functional soft materials. *Adv Mater*, 2013, 25: 13–30
- 5 Neto A C, Guinea F, Peres N M. Drawing conclusions from graphene. *Phys World*, 2006, 19: 33–37
- 6 Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene. *Nat Mater*, 2007, 6: 183–191
- 7 Yang Q H. Dreams may come: From fullerene, carbon nanotube to graphene. *New Carbon Mater*, 2011, 26: 1–4

- 8 Yin S, Niu Z, Chen X. Assembly of graphene sheets into 3D macroscopic structures. *Small*, 2012, 8: 2458–2463
- 9 Dikin D A, Stankovich S, Zimney E J, et al. Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature*, 2007, 448: 457–460
- 10 Tang L H, Wang Y, Li Y M, et al. Preparation, structure, and electrochemical properties of reduced graphene sheet films. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 2782–2789
- 11 Cong H-P, Ren X C, Wang P, et al. Flexible graphene-polyaniline composite paper for high-performance supercapacitor. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 1185–1191
- 12 Chen H, Müller M B, Gilmore K J, et al. Mechanically strong, electrically conductive, and biocompatible graphene paper. *Adv Mater*, 2008, 20: 3557–3561
- 13 Reina A, Jia X, Ho J, et al. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano Lett*, 2009, 9: 30–35
- 14 Chen C M, Yang Q H, Yang Y G, et al. Self-assembled free-standing graphite oxide membrane. *Adv Mater*, 2009, 21: 3007–3011
- 15 Lü W, Xia Z, Wu S, et al. Conductive graphene-based macroscopic membrane self-assembled at a liquid-air interface. *J Mater Chem*, 2011, 21: 3359–3364
- 16 Shao J J, Lü W, Guo Q, et al. Hybridization of graphene oxide and carbon nanotubes at the liquid/air interface. *Chem Commun*, 2012, 48: 3706–3708
- 17 Wu S D, Lü W, Xu J, et al. A graphene/poly(vinyl alcohol) hybrid membrane self-assembled at the liquid/air interface: Enhanced mechanical performance and promising saturable absorber. *J Mater Chem*, 2012, 22: 17204–17209
- 18 Chen C M, Huang J Q, Zhang Q, et al. Annealing a graphene oxide film to produce a free standing high conductive graphene film. *Carbon*, 2012, 50: 659–667
- 19 Shao J J, Lü W, Yang Q H. Self-assembly of graphene oxide at interfaces. *Adv Mater*, 2014, 26: 5586–5612
- 20 Pham V H, Cuong T V, Hur S H, et al. Fast and simple fabrication of a large transparent chemically-converted graphene film by spray-coating. *Carbon*, 2010, 48: 1945–1951
- 21 Kim F, Cote L J, Huang J X. Graphene oxide: Surface activity and two-dimensional assembly. *Adv Mater*, 2010, 22: 1954–1958
- 22 Wang C Y, Li D, Too C O, et al. Electrochemical properties of graphene paper electrodes used in lithium batteries. *Chem Mater*, 2009, 21: 2604–2606
- 23 Chen Z, Ren W, Gao L, et al. Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition. *Nat Mater*, 2011, 10: 424–428
- 24 Chen Z, Xu C, Ma C, et al. Lightweight and flexible graphene foam composites for high-performance electromagnetic interference shielding. *Adv Mater*, 2013, 25: 1296–1300
- 25 Singh E, Chen Z, Houshmand F, et al. Superhydrophobic graphene foams. *Small*, 2013, 9: 75–80
- 26 Yavari F, Chen Z, Thomas A V, et al. High sensitivity gas detection using a macroscopic three-dimensional graphene foam network. *Sci Rep*, 2011, 1: 166
- 27 Li W, Gao S, Wu L, et al. High-density three-dimension graphene macroscopic objects for high-capacity removal of heavy metal ions. *Sci Rep*, 2013, 3: 2125
- 28 Qiu L, Liu J Z, Chang S L, et al. Biomimetic superelastic graphene-based cellular monoliths. *Nat Commun*, 2012, 3: 1241–1247
- 29 Vickery J L, Patil A J, Mann S. Fabrication of graphene-polymer nanocomposites with higher-order three-dimensional architectures. *Adv Mater*, 2009, 21: 2180–2184
- 30 Estevez L, Kellarakis A, Gong Q, et al. Multifunctional graphene/platinum/Nafion hybrids via ice templating. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 6122–6125
- 31 Lee S H, Kim H W, Hwang J O, et al. Three-dimensional self-assembly of graphene oxide platelets into mechanically flexible macroporous carbon films. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 10084–10088
- 32 Yin S, Zhang Y, Kong J, et al. Assembly of graphene sheets into hierarchical structures for high-performance energy storage. *ACS Nano*, 2011, 5: 3831–3838
- 33 Yin S, Goldovsky Y, Herzberg M, et al. Functional free-standing graphene honeycomb films. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 2972–2978
- 34 Choi B G, Yang M, Hong W H, et al. 3D macroporous graphene frameworks for supercapacitors with high energy and power densities. *ACS Nano*, 2012, 6: 4020–4028
- 35 Chen C M, Zhang Q, Huang C H, et al. Macroporous “bubble” graphene film via template-directed ordered-assembly for high rate supercapacitors. *Chem Commun*, 2012, 48: 7149–7151
- 36 Deville S, Saiz E, Nalla R K, et al. Freezing as a path to build complex composites. *Science*, 2006, 311: 515–518
- 37 Tang Z H, Shen S L, Zhuang J, et al. Noble-metal-promoted three-dimensional macroassembly of single-layered graphene oxide. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 4603–4607

- 38 Xu Y X, Sheng K X, Li C, et al. Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process. *ACS Nano*, 2010, 4: 4324–4330
- 39 Wu Z S, Yang S, Sun Y, et al. 3D nitrogen-doped graphene aerogel-supported Fe_3O_4 nanoparticles as efficient electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 9082–9085
- 40 Zhao Y, Hu C, Hu Y, et al. A versatile, ultralight, nitrogen-doped graphene framework. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 11371–11375
- 41 Zhao J, Ren W, Cheng H M. Graphene sponge for efficient and repeatable adsorption and desorption of water contaminations. *J Mater Chem*, 2012, 22: 20197–20202
- 42 Wu Z S, Winter A, Chen L, et al. Three-dimensional nitrogen and boron co-doped graphene for high-performance all-solid-state supercapacitors. *Adv Mater*, 2012, 24: 5130–5135
- 43 Niu Z, Liu L, Zhang L, et al. A universal strategy to prepare functional porous graphene hybrid architectures. *Adv Mater*, 2014, 26: 3681–3687
- 44 Jiang X, Ma Y, Li J, et al. Self-assembly of reduced graphene oxide into three-dimensional architecture by divalent ion linkage. *J Phys Chem C*, 2010: 1530–1534
- 45 Xu Y, Lin Z, Huang X, et al. Flexible solid-state supercapacitors based on three-dimensional graphene hydrogel films. *ACS Nano*, 2013, 7: 4042–4049
- 46 Chen P, Xiao T Y, Qian Y H, et al. A nitrogen-doped graphene/carbon nanotube nanocomposite with synergistically enhanced electrochemical activity. *Adv Mater*, 2013, 25: 3192–3196
- 47 Zhao Y, Liu J, Hu Y, et al. Highly compression-tolerant supercapacitor based on polypyrrole-mediated graphene foam electrodes. *Adv Mater*, 2013, 25: 591–595
- 48 Tao Y, Kong D, Zhang C, et al. Monolithic carbons with spheroidal and hierarchical pores produced by the linkage of functionalized graphene sheets. *Carbon*, 2014, 69: 169–177
- 49 Bi H, Yin K, Xie X, et al. Low temperature casting of graphene with high compressive strength. *Adv Mater*, 2012, 24: 5124–5129
- 50 Xie X, Zhang C, Wu M B, et al. Porous MnO_2 for use in a high performance supercapacitor: replication of a 3D graphene network as a reactive template. *Chem Commun*, 2013, 49: 11092–11094
- 51 Lü W, Tao Y, Ni W, et al. One-pot self-assembly of three-dimensional graphene macroassemblies with porous core and layered shell. *J Mater Chem*, 2011, 21: 12352–12357
- 52 Xu Y, Wu Q, Sun Y, et al. Three-dimensional self-assembly of graphene oxide and DNA into multifunctional hydrogels. *ACS Nano*, 2010, 4: 7358–7362
- 53 Bai H, Li C, Wang X L, et al. A pH-sensitive graphene oxide composite hydrogel. *Chem Commun*, 2010, 46: 2376–2378
- 54 Chen W, Yan L. *In situ* self-assembly of mild chemical reduction graphene for three-dimensional architectures. *Nanoscale*, 2011, 3: 3132–3137
- 55 Cong H P, Ren X C, Wang P, et al. Macroscopic multifunctional graphene-based hydrogels and aerogels by a metal ion induced self-assembly process. *ACS Nano*, 2012, 6: 2693–2703
- 56 Hu H, Zhao Z, Wan W, et al. Ultralight and highly compressible graphene aerogels. *Adv Mater*, 2013, 25: 2219–2223
- 57 Sudeep P M, Narayanan T N, Ganesan A, et al. Covalently interconnected three-dimensional graphene oxide solids. *ACS Nano*, 2013, 7: 7034–7040
- 58 Kim J E, Han T H, Lee S H, et al. Graphene oxide liquid crystals. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 3043–3047
- 59 Xu Z, Gao C. Graphene chiral liquid crystals and macroscopic assembled fibres. *Nat Commun*, 2011, 2: 571
- 60 Xu Z, Zhang Y, Li P, et al. Strong, conductive, lightweight, neat graphene aerogel fibers with aligned pores. *ACS Nano*, 2012, 6: 7103–7113
- 61 Xu Z, Sun H, Zhao X, et al. Ultrastrong fibers assembled from giant graphene oxide sheets. *Adv Mater*, 2013, 25: 188–193
- 62 Xu Z, Liu Z, Sun H, et al. Highly electrically conductive Ag-doped graphene fibers as stretchable conductors. *Adv Mater*, 2013, 25: 3249–3253
- 63 Xu Z, Gao C. Graphene in macroscopic order: Liquid crystals and wet-spun fibers. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 1267–1276
- 64 Cong H P, Ren X C, Wang P, et al. Wet-spinning assembly of continuous, neat, and macroscopic graphene fibers. *Sci Rep*, 2012, 2: 613
- 65 Jalili R, Aboutalebi S H, Esrafilzadeh D, et al. Organic solvent-based graphene oxide liquid crystals: A facile route toward the next generation of self-assembled layer-by-layer multifunctional 3D architectures. *ACS Nano*, 2013, 7: 3981–3990
- 66 Worsley M A, Pauzauskie P J, Olson T Y, et al. Synthesis of graphene aerogel with high electrical conductivity. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 14067–14069
- 67 Worsley M A, Olson T Y, Lee J R I, et al. High surface area, sp^2 -cross-linked three-dimensional graphene monoliths. *J Phys Chem Lett*, 2011, 2: 921–925
- 68 Shao J J, Wu S D, Zhang S B, et al. Graphene oxide hydrogel at solid/liquid interface. *Chem Commun*, 2011, 47: 5771–5773

- 69 Liu F, Seo T S. A controllable self-assembly method for large-scale synthesis of graphene sponges and free-standing graphene films. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 1930–1936
- 70 Ahn H S, Jang J W, Seol M, et al. Self-assembled foam-like graphene networks formed through nucleate boiling. *Sci Rep*, 2013, 3: 1396
- 71 Sun H, Xu Z, Gao C. Multifunctional, ultra-flyweight, synergistically assembled carbon aerogels. *Adv Mater*, 2013, 25: 2554–2560
- 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. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 3456–3463
- 73 Tao Y, Xie X, Lü W, et al. Towards ultrahigh volumetric capacitance: graphene derived highly dense but porous carbons for supercapacitors. *Sci Rep*, 2013, 3: 2975
- 74 Niu Z, Chen J, Hng H H, et al. A leavening strategy to prepare reduced graphene oxide foams. *Adv Mater*, 2012, 24: 4144–4150
- 75 Simon P, Gogotsi Y. Capacitive energy storage in nanostructured carbon-electrolyte systems. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 1094–1103
- 76 Gogotsi Y, Simon P. True performance metrics in electrochemical energy storage. *Science*, 2011, 334: 917–918
- 77 Frackowiak E, Beguin F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon*, 2001, 39: 937–950

Graphene assembly and texture control: Solution-processing methods for carbonaceous

TAO Ying¹ & YANG QuanHong^{1,2}

¹Key Laboratory for Green Chemical Technology of Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

²Engineering Laboratory for Functionalized Carbon Materials, Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China

Graphene is a basic unit for various types of sp^2 carbon forms and its emergence brings new opportunities to construct carbonaceous materials with desired structure and function. Controlled preparation of novel carbonaceous functionalized materials can be achieved by graphene/graphene oxide assembly in solution and texture tuning. That is, solid carbon materials can be directly constructed from graphene sheets in liquid by solution-processing methods. Conventional carbonization of solids focuses on tuning macroscale morphology (e.g., carbon fiber), while vapor deposition to prepare nanocarbons allows structural control at the microscale (e.g., carbon nanotubes). In comparison, solution-processing methods to construct graphene macroassemblies bridge between micro- and macrosystems, so have the evident advantage of mesoscale texture control of final materials. Combined with our recent work, this review summarizes the development of solution-processed assemblies and texture tuning of graphene-based macroforms with emphasis on several novel graphene-based porous materials, and is concluded by discussing the prospects of this field.

graphene/graphene oxide, structural assembly, texture tuning, carbonaceous functionalized materials, solution-process, high volumetric energy density for energy storage

doi: 10.1360/N972014-00728