石墨烯片层孔道设计及其结构调控

盛利志, 江丽丽, 范壮军*

哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院, 超轻材料与表面技术教育部重点实验室, 哈尔滨 150001

* 联系人, E-mail: fanzhj666@163.com

2014-05-30 收稿, 2014-07-15 接受, 2014-10-22 网络版发表

新世纪优秀人才支持计划(NCET-10-0050)和教育部博士点基金(20122304110020)资助

摘要 石墨烯——最薄的二维碳材料, 因其具有卓越的机械、光学、电子和热性能, 使其在复合材料、电子器件、能源储存和吸附分离等许多领域都具有广泛的应用. 石墨烯筛(graphene nanomesh)作为一种在石墨烯片层引入纳米孔的多孔石墨烯, 除了具有石墨烯本身固有的特性之外, 其可调控的孔结构设计为石墨烯筛功能性应用提供了新的选择. 本文综述了常见的石墨烯筛合成方法并展望了其未来发展前景.

关键词

石墨烯筛
多孔石墨烯
合成方法
电化学器件
能源储存

石墨烯是一种由 sp^2 杂化碳原子构成的单层碳纳米材料^[1,2], 具有高的理论比表面积($2630 \text{ m}^2/\text{g}$)、优良的导热性能($5000 \text{ W}/(\text{m K})$)、良好的电子迁移率($15000 \text{ cm}^2/(\text{V s})$)和优越的力学性能(1060 GPa), 已成为了化学、材料等领域的研究热点^[3], 将在复合材料、电子器件、能源储存和吸附分离等领域具有广泛的应用^[4,5].

与结构完整的石墨烯晶体相比, 在石墨烯 sp^2 杂化碳层表面人为地构筑纳米级的孔道形成多孔石墨烯(也称为石墨烯筛(graphene nanomesh)), 将赋予其与石墨烯完全不同的性质, 并拓展其功能与应用. 例如在石墨烯表面制造纳米级的孔洞, 使晶界边缘的空位缺陷和拓扑缺陷增加, 可以诱导磁矩进而产生磁性^[6], 而通过对孔的大小和密度控制可以制备分子级别的过滤膜实现气体或液体的选择性过滤^[7]. 尤其在吸附、催化以及储能材料等领域, 通过在石墨烯片层表面造孔并对孔结构控制, 不仅可以抑制石墨烯的聚集提高其表面利用率, 同时还可以在石墨烯的一级层间孔道基础上构筑垂直于石墨烯片层的二级孔道, 显著改善石墨烯材料内部的传质, 从而提高材料的整体性能. 总之, 随着科学和技术的不断发展,

单纯的石墨烯材料已经不能满足一些特殊要求的应用. 基于多孔石墨烯材料在复合材料、电化学器件(超级电容器、锂离子电池、燃料电池等)、传感器、气体分离/储存、环境和生物医药等众多领域展现出潜在的应用前景^[8-11], 本文综述了常见的多孔石墨烯合成方法并展望了其未来发展前景.

1 刻蚀法

刻蚀法是以单层、多层或者石墨烯薄膜为基底, 采用光、电子、或者等离子体等在其表面进行刻蚀产生孔洞或者特殊图案的方法, 该法可以对孔的大小、密度以及距离进行相对精确地控制, 但是无法实现批量的制备, 因此适合于对孔洞的精确度要求比较高的单、多层或者石墨烯薄膜等领域的应用. 例如作为电子器件、光电、半导体、分子滤膜材料等. Bai 等人^[12]用嵌段共聚物薄膜作为刻蚀模板, 经 CHF_3 和氧气等离子体刻蚀之后, 在石墨烯片层表面造孔, 所制备的石墨烯筛具有周期性均匀的孔结构, 同时还具备连续的半导体特性, 在特定电路需求下可以制造集成设备或电路. 最近, Celebi 等人^[7]先通过化学气相沉积(CVD)方法生长石墨烯, 再将两层连续的

引用格式: 盛利志, 江丽丽, 范壮军. 石墨烯片层孔道设计及其结构调控. 科学通报, 2014, 59: 3306–3312

Sheng L Z, Jiang L L, Fan Z J. Pore development and controllable structural design of graphene sheets (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2014, 59: 3306–3312, doi: 10.1360/N972014-00533

石墨烯转移到多孔的 SiN_x 框架上, 所形成独立的双层石墨烯膜再通过聚焦离子束(FIB)造孔, 最终制备了一种原子厚度的石墨烯筛(图 1(a)~(g)). 这种由物理方法造孔的双层石墨烯筛在不同范围内具有较窄的孔径分布(小于 10 nm 到 1 μm 之间)(图 1(h)~(k)), 并对气体、液体和水蒸气的渗透作用有着高效的传质速率, 这对化学混合物的分离起到了重要的作用.

此外, Akhavan^[13]在紫外线辅助下用光降解氧化石墨(GO)片制备了具有孔径尺寸大约 200 nm 的石墨烯筛, 该材料显示出 P 型半导体行为. 造孔的位置发生在氧化锌(ZnO)纳米棒的尖端与 GO 片相接处, 其孔径与 ZnO 纳米棒的直径相吻合, 因此, 可以通过改变 ZnO 纳米棒的直径大小来调整孔的尺寸. Yang 等人^[14]通过紫外线辐照 GO 膜制备了石墨烯筛(图 2). 高度活性的氧优先攻击 sp^3 碳杂化区域, 在紫外线辐射下片层表面逐渐形成多孔网状结构. 所制备的石墨烯显示出半导体特性和荧光现象, 并在场效应晶体管中表现出了良好的光电性能. 如采用电子束辐射 GO 膜, 则可以快速地完成纳米雕刻石墨烯片^[15], 在片层上形成所需要的纳米孔、狭缝或缺口. 最近, Zeng 等人^[16]在 Si/SiO_2 片上用阳极氧化铝膜(AAO)作

为刻蚀层, 用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作为黏合层并黏结 AAO 模板和 RGO 片, 随后通过氧等离子体蚀刻制备出具有周期性均匀孔的石墨烯, 并且孔尺寸可以通过不同孔径的 AAO 模板来调控.

2 化学氧化法

化学氧化法是通过化学氧化或者催化氧化在氧化石墨系或者石墨烯表面造孔, 通过改变氧化剂(KOH, HNO_3 , KMnO_4 , CO_2 等)、催化剂以及反应时间等实现对孔径大小以及孔密度的调控. 与刻蚀法相比, 化学氧化法工艺更简单, 而且容易实现批量制备. Zhu 等人^[17]用 KOH 活化微波法剥离后的石墨烯(MEGO), 合成了具有大量的微孔和介孔结构的石墨烯筛(图 3), 其比表面积高达 3100 m^2/g . 这种多孔石墨烯材料具有范围较窄的孔径分布(0.6~5 nm), 以及较高的导电性能(~500 S/m)和较低的氧、氢含量. 作为超级电容器的电极材料, 在有机和离子液体电解液中显示了超高的能量密度(70 W h/kg), 功率密度(250 kW/kg)和比容量(166 F/g).

Zhang 等人^[18]通过水热聚合/碳化氧化石墨(GO)和碳前驱体(酚醛树脂、聚乙烯醇 PVA)的混合物, 之

图 1 石墨烯筛的制备及孔径分布图^[17]

(a) 制备石墨烯筛的过程示意图: 步骤 1 为由 KOH 刻蚀形成独立的 SiN_x 膜, 步骤 2 为由光刻和反应离子刻蚀 SiN_x 膜形成微米级孔, 步骤 3 为石墨烯转移, 步骤 4 为石墨烯表面清洗, 步骤 5 为石墨烯的物理造孔; (b) 石墨烯筛膜的照片; (c) SiN_x 膜的扫描电子显微镜(SEM)仰视图; (d) 在石墨烯转移之前多孔的 SiN_x 的 SEM 俯视图; (e) 转移到 4 μm 宽的多孔 SiN_x 膜上的独立石墨烯 SEM 图像; (f) 50 nm 孔径石墨烯筛的 SEM 图像(标尺为 500 nm); (g) 7.6 nm 孔径石墨烯筛的 SEM 图像(标尺为 100 nm); (h)~(k) 分别为石墨烯筛膜在 7.6, 16, 50 和 100 nm 的孔径分布图

图2 紫外线辐射法制备石墨烯筛的过程及原子力显微镜图^[14]

(a) 紫外线辐射 GO 制备多孔石墨烯的过程示意图; (b)~(d) 在云母衬底上 GO 原子力显微镜(AFM)图像: (b) 原始的 GO 片, (c) 紫外线辐照后的 GO, (d) 分图(c)中放大的单片多孔结构

图3 KOH 活化法制备石墨烯筛的过程及电子显微镜图^[17]

(a) KOH 活化的 MEGO 的制备过程示意图; (b)~(f) KOH 活化的 MEGO 的不同电子显微镜图像

后采用 KOH 活化法制备出多孔石墨烯材料。所制备的材料具有褶皱结构, 高的比表面积($3523 \text{ m}^2/\text{g}$)和良好的电导率(303 S/m)。Li 等人^[19]采用离子交换结合 KOH 活化法一步制备了三维石墨烯筛材料(3D HPG) (图 4)。该方法以金属离子交换树脂作为碳前驱体, 用离子交换树脂交换 Ni^{2+} 离子能够在聚合物裂解过程催化石墨化, 而 KOH 加入使得炭材料具有高的比表面积($1810 \text{ m}^2/\text{g}$)以及微孔、介孔和大孔共存的孔结构, 在超级电容器中表现出优异的比容量(305 F/g ,

0.5 A/g), 良好的倍率特性(75%, 100 A/g)甚至在 15000 次循环后仍具有 100% 的容量保持率。最近, Peng 等人^[20]以二氧化碳活化还原的氧化石墨烯(RGO)制备出高孔隙度的石墨烯材料, 该方法没有对设备造成腐蚀同时合成的材料能够显著地吸附水中的有机污染物。

此外, HNO_3 也能够和 GO 片层边缘或缺陷处的一些活泼碳原子发生反应, 导致 GO 片上碳原子被部分地移除或分离。超声波产生的强应变力和摩擦力

图4 离子交换结合KOH活化法制备石墨烯筛的过程及电子显微镜图^[19]

(a) 制备3D HPG过程示意图; (b) 3D HPG的SEM图像; (c) 3D HPG的TEM图像; (d) 3D HPG边缘的高倍率TEM图像

以及高的反应温度都能够促进 HNO_3 对碳原子的氧化, 导致 GO 片上孔的形成^[21,22]. 如 Zhao 等人^[21]研究表明, GO 孔径的大小可以通过改变 HNO_3 浓度和超声时间来调控, 随着 HNO_3 浓度的增加, 孔径的尺寸从 7 nm 增加到 600 nm. Wang 等人^[22]通过回流浓 HNO_3 和还原后的氧化石墨烯(RGO)一步法批量制备出了形状不规则的石墨烯筛材料, 随着酸处理的时间从 4 h 增加到 9 h, 纳米孔的数量逐渐减少, 而纳米孔的总面积和孔的尺寸逐渐增加, 因此通过改变酸处理的时间就可以实现孔径大小的调控.

本课题组^[23]采用 KMnO_4 为氧化剂, 以 GO 为原料, 通过微波促进 GO 的氧化造孔, 而后化学还原制备石墨烯筛. 碳的化学氧化过程如图 5(a)所示, 碳原子充当牺牲性还原剂将高锰酸盐(MnO_4^-)还原成二氧化锰(MnO_2), 同时在石墨烯片层表面形成纳米尺寸的孔洞, 通过改变 KMnO_4 的用量以及氧化时间可以对孔径大小以及孔密度进行调控. 这些纳米孔洞可以有效地促进电解液和电极材料的接触, 缩短电解液离子在石墨烯片层间的扩散路径, 作为超级电容器电极材料, 具有优良的倍率特性及循环稳定性.

除了上述的化学氧化剂以外, 还可以通过用金属^[24~26]或非金属^[27,28]催化氧化石墨烯的方法制备石墨烯筛材料. 例如, 采用金纳米粒子和牛血清白蛋白功能化的石墨烯纳米片, 通过静电层层自组装和随后的热处理可以制备一种由三维金纳米粒子嵌入的

石墨烯筛薄膜(图 6(a))^[24]. Jung 等人^[26]通过 CVD 方法以蜂窝状金纳米网作为催化剂, 直接在绝缘基板上生长石墨烯筛(图 6(b)). 所制备的石墨烯筛具有高的电子迁移率($233.78 \text{ cm}^2/(\text{V s})$), 可作为半导体材料应用在场效应晶体管中. 此外, 石墨烯与银纳米粒子相互接触会被选择性地氧化成气态的副产物(如 CO 或 CO_2), 导致在石墨烯片层上产生孔洞(图 6(c)), 孔径的大小可以通过改变银催化剂负载量来调控^[25], 但此方法很难控制孔的几何形状. 重要的是用贵金属或银来作催化剂, 不利于大规模生产.

Yi 等人^[27]采用 CVD 方法先在铜箔上合成了石墨烯, 以自组装的单层硅球阵列作为造孔模板, 再通过对铜箔和硅球层界面之间石墨烯晶格的催化加氢作用使碳原子分离从而形成孔结构(图 6(d)). 反应如下所示:

由于硅球的下沉程度取决于金属铜的软化程度, 所以可以通过改变反应的温度以及硅球的大小来控制孔的尺寸和孔的间距. 此外, Kotchey 等人^[28]试图用酶处理 GO 来制备多孔石墨烯基材料. 研究发现, 辣根过氧化物酶可以催化氧化 GO, 而且孔径的大小随着反应时间增加而增加.

相比较而言, 化学氧化法提供了一条有效的途径来大规模合成石墨烯筛材料, 但是化学试剂或化学反应往往会在石墨烯的结构中引入一些不可控的

图 5 高锰酸钾刻蚀碳法制备石墨烯筛的过程及电子显微镜图^[23]

(a) 高锰酸钾刻蚀碳法制备石墨烯筛的过程示意图; (b) 石墨烯筛的 SEM 图像; (c) 石墨烯筛的 TEM 图像

图 6 不同方法制备石墨烯筛的 SEM 图像

(a) 以金纳米粒子作为催化剂制备的石墨烯筛^[24]; (b) 以金纳米网作为催化剂制备的石墨烯筛^[26]; (c) 以银纳米粒子作为催化剂制备的石墨烯筛^[25]; (d) 以单层硅球阵列作为催化层模板制备的石墨烯筛^[27]

缺陷, 从而影响它们的导电性和机械性能。

3 模板法

除了在石墨烯片层表面通过刻蚀或者化学氧化方法制造孔洞以外, 还可以通过引入适当的模板原

位合成石墨烯筛, 其中最常用的是片层多孔氧化镁 (MgO) 为模板。Ning 等人^[29]采用片层多孔 MgO 作为模板, 通过 CVD 方法在片层多孔 MgO 表面合成 1~2 层石墨烯筛(图 7(a), (b)), 通过改变模板的形貌、调控 CVD 沉积时间和温度可以调控其孔径大小、密度以及比表面积。由于该材料存在大量的缺陷和孔洞, 其磁性高达 0.04 emu/g, 远高于其他石墨烯^[6], 同时具有高的比表面积(1654~2038 m²/g)^[29,30]。石墨烯筛表面的孔洞缺陷以及褶皱不仅可以抑制石墨烯的团聚, 而且在石墨烯材料内部构建出三维贯通的孔道结构, 加之其高的比表面积, 所以在电化学储能以及气体吸附等领域显示出优异的性能。例如作为超级电容器电极材料不仅比容量高(255 F/g), 而且具有良好的循环稳定性和倍率特性^[29]; 作为锂离子电池的电极材料, 具有较高的可逆容量(1723 mA h/g, 0.1 C), 优良的倍率特性(203 mA h/g, 20 C)以及良好的循环稳定性^[31]; 作为气体储存材料, 在 9 MPa 下甲烷的储存量为 236 v/v, 在 3.1 MPa 下二氧化碳的储存量为 240 v/v^[32]。

通过改变碳源的种类以及碳沉积的方式还可以对石墨烯筛的微观结构进行调控, 例如用多孔片层 MgO 作为模板, 以煤焦油沥青作为碳源, 通过热裂解沥青方法制备的石墨烯筛具有更规整的结构, 而且在双层石墨烯碳层间还有纳米碳柱支撑(图 7(c))^[32]。研究结果表明, 这种多孔石墨烯片具有相互连接且

图7 以氧化物为模板制备石墨烯筛的过程及电子显微镜图
(a) 以MgO为模板制备石墨烯筛的过程示意图^[29]; (b), (c) 以MgO为模板制备石墨烯筛的SEM图像^[29,32]; (d), (e) 以ZnO为模板制备石墨烯筛的SEM图像和TEM图像^[34]

开放的孔道以及导电网络,有利于电子和离子在纳米尺寸上的传输,因此材料具有高的比容量(289 F/g),良好的倍率性(在扫速 50~1000 mV/s 区间,76%电容保持率)和良好的循环稳定性(10000 次循环后保持 94%)。此外, Xie 等人^[33]也报道了以苯作为碳源,原位 MgO 模板法制备碳纳米笼,并表现出高的比表面积(2053 m²/g)和整齐的中孔结构以及作为超级电容器电极材料的优异电容性能。除了多孔 MgO 模板以外,以片层花瓣状的氧化锌(ZnO)作为模板,煤焦油

沥青作为碳前驱体,通过碳化和化学活化可以制备出花瓣状石墨烯筛(图 7(d), (e))^[34]。该材料作为超级电容器电极,具有高的容量(294 F/g),良好的倍率特性以及显著的循环稳定性(5000 次循环仅 2%损失)。

4 结论和展望

石墨烯作为新一代炭材料“后起之秀”吸引了众多科研工作者的关注,在石墨烯表面造孔并对孔结构调控不仅可以改变石墨烯的物理化学性质,同时还可以拓展其功能与应用领域。目前常用的方法主要包括刻蚀法、化学氧化法以及模板法。各种方法各有优劣之处,同时制备的石墨烯筛有其各自的结构特点,对于应用单、多层或者石墨烯薄膜且对石墨烯筛精细结构要求严格的电子器件、光电、半导体以及分子过滤膜等领域以刻蚀法为宜,而对于批量使用石墨烯筛的储能材料、吸附、催化等领域宜使用可以批量生产的化学氧化法或者模板法。相对于化学氧化法,由于模板法制备的石墨烯筛碳化或合成温度低,其石墨化度相对较低,导电性相对较差。总之,由于独特的孔结构和电子特性,石墨烯筛材料将在能源储存、气体分离/存储、电子等领域中广泛地应用,在具体制备过程中要根据其应用领域对结构与性能的特殊要求选择适宜的制备方法。在石墨烯筛的结构控制方面,除了加强对孔径大小、孔分布、孔密度的控制外,还可以在石墨烯筛晶格中原位掺杂 N, P, S 等杂原子,尝试用石墨烯筛构筑具有三维结构的碳纳米建筑,或者将石墨烯筛与其他纳米碳材料进行合理的三维组装,通过对其微观结构创新性设计以拓展其功能及应用领域。

参考文献

- Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene. *Nat Mater*, 2007, 6: 183–191
- Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666–669
- Zhu Y, Murali S, Cai W, et al. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. *Adv Mater*, 2010, 22: 3906–3924
- Huang X, Yin Z, Wu S, et al. Graphene-based materials: Synthesis, characterization, properties, and applications. *Small*, 2011, 7: 1876–1902
- Liu J, Xue Y, Zhang M, et al. Graphene-based materials for energy applications. *MRS Bull*, 2012, 37: 1265–1272
- Ning G, Xu C, Hao L, et al. Ferromagnetism in nanomesh graphene. *Carbon*, 2013, 51: 390–396
- Celebi K, Buchheim J, Wyss R M, et al. Ultimate permeation across atomically thin porous graphene. *Science*, 2014, 344: 289–292
- Han S, Wu D, Li S, et al. Porous graphene materials for advanced electrochemical energy storage and conversion devices. *Adv Mater*, 2014, 26: 849–864
- Jiang L, Fan Z. Design of advanced porous graphene materials: From graphene nanomesh to 3D architectures. *Nanoscale*, 2014, 6: 1922–1945
- Yuan W, Chen J, Shi G. Nanoporous graphene materials. *Mater Today*, 2014, 17: 77–85
- Xu P, Yang J, Wang K, et al. Porous graphene: Properties, preparation, and potential applications. *Chin Sci Bull*, 2012, 57: 2948–2955
- Bai J, Zhong X, Jiang S, et al. Graphene nanomesh. *Nat Nanotechnol*, 2010, 5: 190–194

- 13 Akhavan O. Graphene nanomesh by ZnO nanorod photocatalysts. *ACS Nano*, 2010, 4: 4174–4180
- 14 Yang D P, Wang X, Guo X, et al. UV/O₃ generated graphene nanomesh: formation mechanism, properties, and FET studies. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 725–731
- 15 Fischbein M D, Drndić M. Electron beam nanosculpting of suspended graphene sheets. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 113107
- 16 Zeng Z, Huang X, Yin Z, et al. Fabrication of graphene nanomesh by using an anodic aluminum oxide membrane as a template. *Adv Mater*, 2012, 24: 4138–4142
- 17 Zhu Y, Murali S, Stoller M D, et al. Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene. *Science*, 2011, 332: 1537–1541
- 18 Zhang L, Zhang F, Yang X, et al. Porous 3D graphene-based bulk materials with exceptional high surface area and excellent conductivity for supercapacitors. *Sci Rep*, 2013, 3: 1408
- 19 Li Y, Li Z, Shen P K. Simultaneous formation of ultrahigh surface area and three-dimensional hierarchical porous graphene-like networks for fast and highly stable supercapacitors. *Adv Mater*, 2013, 25: 2474–2480
- 20 Peng W, Liu S, Sun H, et al. Synthesis of porous reduced graphene oxide as metal-free carbon for adsorption and catalytic oxidation of organics in water. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 5854
- 21 Zhao X, Hayner C M, Kung M C, et al. Flexible holey graphene paper electrodes with enhanced rate capability for energy storage applications. *ACS Nano*, 2011, 5: 8739–8749
- 22 Wang X, Jiao L, Sheng K, et al. Solution-processable graphene nanomeshes with controlled pore structures. *Sci Rep*, 2013, 3: 1996
- 23 Fan Z, Zhao Q, Li T, et al. Easy synthesis of porous graphene nanosheets and their use in supercapacitors. *Carbon*, 2012, 50: 1699–1703
- 24 Xi Q, Chen X, Evans D G, et al. Gold nanoparticle-embedded porous graphene thin films fabricated via layer-by-layer self-assembly and subsequent thermal annealing for electrochemical sensing. *Langmuir*, 2012, 28: 9885–9892
- 25 Lin Y, Watson K A, Kim J W, et al. Bulk preparation of holey graphene via controlled catalytic oxidation. *Nanoscale*, 2013, 5: 7814–7824
- 26 Jung I, Young J H, Park S. Direct growth of graphene nanomesh using a Au nano-network as a metal catalyst via chemical vapor deposition. *Appl Phys Lett*, 2013, 103: 023105
- 27 Yi J, Lee D H, Lee W W, et al. Direct synthesis of graphene meshes and semipermanent electrical doping. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 2099–2104
- 28 Kotchey G P, Allen B L, Vedala H, et al. The enzymatic oxidation of graphene oxide. *ACS Nano*, 2011, 5: 2098–2108
- 29 Ning G, Fan Z, Wang G, et al. Gram-scale synthesis of nanomesh graphene with high surface area and its application in supercapacitor electrodes. *Chem Commun*, 2011, 47: 5976–5978
- 30 Ning G, Xu C, Mu L, et al. High capacity gas storage in corrugated porous graphene with a specific surface area-lossless tightly stacking manner. *Chem Commun*, 2012, 48: 6815–6817
- 31 Fan Z, Yan J, Ning G, et al. Porous graphene networks as high performance anode materials for lithium ion batteries. *Carbon*, 2013, 60: 558–561
- 32 Fan Z, Liu Y, Yan J, et al. Template-directed synthesis of pillared-porous carbon nanosheet architectures: High-performance electrode materials for supercapacitors. *Adv Energy Mater*, 2012, 2: 419–424
- 33 Xie K, Qin X, Wang X, et al. Carbon nanocages as supercapacitor electrode materials. *Adv Mater*, 2012, 24: 347–352
- 34 Wang Q, Yan J, Wang Y, et al. Three-dimensional flower-like and hierarchical porous carbon materials as high-rate performance electrodes for supercapacitors. *Carbon*, 2014, 67: 119–127

Pore development and controllable structural design of graphene sheets

SHENG LiZhi, JIANG LiLi & FAN ZhuangJun

Key Laboratory of Superlight Materials and Surface Technology Ministry of Education, College of Material Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China

Graphene has been widely used in composite materials, electronic devices, energy-storage systems, adsorption separation and other fields because of its unique structure and outstanding properties. Graphene nanomesh, which is obtained by integrating nanopores into the interlayer of graphene, exhibits not only the intrinsic properties of graphene, but also controllable design of porous structure, making it attractive for functional applications. In this review, several general routes to synthesize graphene nanomesh are summarized and possible trends for the future design of graphene nanomesh are also discussed.

graphene nanomesh, porous graphene, synthetic method, electrochemical devices, energy storage

doi: 10.1360/N972014-00533