

特约专栏

石墨烯纤维研究进展

胡晓珍, 高超

(浙江大学高分子科学与工程学系, 浙江 杭州 310027)

摘要: 石墨烯纤维是2011年才发展起来的一种以天然石墨为最初原料的新型碳质纤维, 由石墨烯或者功能化石墨烯纳米片的液晶原液经湿法纺丝一维有序组装而成。石墨烯纤维具有良好的机械性能、电学性能和导热性能, 可用于导电织物、散热、储能等领域。将其他物质引入石墨烯纤维中还可得到特定功能的石墨烯复合纤维, 如将聚合物加入石墨烯纤维得到结构精巧、力学性能良好的石墨烯仿贝壳纤维; 将磁性纳米粒子加入得到磁性的石墨烯复合纤维; 加入Ag纳米线得到高导电的石墨烯复合纤维。石墨烯纤维良好的柔韧性使其在柔性器件如柔性超级电容器等领域得到应用。综述了石墨烯纤维的研究现状, 对纯石墨烯纤维、石墨烯复合纤维的制备和应用进行了详细的阐述, 并对石墨烯纤维的发展方向进行了展望。

关键词: 石墨烯; 石墨烯纤维; 碳纤维; 线型超级电容器

中图分类号: TQ127.1⁺1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2014)08-0458-10

Progress in Research of Graphene Fibers

HU Xiaozhen, GAO Chao

(Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Graphene fibers, originally made from natural graphite, were first reported in 2011 as a new kind of carbonaceous fiber. They are one-dimensionally assembled from neat graphenes or functionalized graphenes liquid crystals by wet-spinning. Graphene fibers exhibit good mechanical, electrical, and thermal performance, providing wide applications in fields of conductive fabrics, heat dissipation, and energy storage. By introducing other molecules into graphene fibers, graphene composite fibers with special function can be produced. Nacre mimic graphene composite fibers with layered structure and excellent mechanical properties can be obtained by adding polymer; magnetic or highly conductive graphene fibers can be fabricated by introducing magnetic or conductive nanoparticles. In addition, graphene fibers can be fabricated into flexible devices such as supercapacitors. Here, we reviewed the progress in research of graphene fibers, including the preparation and applications of neat graphene fibers and graphene composite fibers. We also gave a perspective on the future of graphene fibers.

Key words: graphene; graphene fibers; carbon fiber; fiber supercapacitors

1 前言

碳是生命形成的物质基础, 而且在人类物质生活中有着不可替代的地位。无论是衣服中的棉纤或化学纤维, 食物中的糖、蛋白质和脂肪, 还是人们居住的房屋、出行所用的各种交通工具, 碳元素都必不可少。碳元素不但能形成柔软的石墨, 还能结晶形成最坚硬的物质——金刚石。除此之外, 碳元素还具有密度低、轻质

等特点。随着人们对新型轻质高强材料的需求越来越大, 碳基纤维成为高新技术驱动下发展起来的一种新材料。

碳纤维是碳含量超过90%的一种高性能纤维, 可按原料分为聚丙烯腈(PAN)基碳纤维、沥青基碳纤维和粘胶基(纤维素)碳纤维^[1]。1959年进藤昭男首次制备出PAN基碳纤维, 1962年日本东丽(Toray)公司开始生产并积极研制用于生产碳纤维的专用优质原丝, 并于1967年成功生产出T300 PAN基碳纤维^[1]。由于其综合力学性能好且成本相对较低, 成为工业生产的主流产品, 约占全球碳纤维总量的90%^[2]。其生产工艺主要包括制造PAN原丝、预氧化、低温碳化、高温碳化4个步骤。另外, 为了改善碳纤维与树脂的粘合效果, 会对碳纤维进行浸胶等表面处理。在众多PAN基碳纤维产

收稿日期: 2014-06-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51173162, 21325417)

第一作者: 胡晓珍, 女, 1988年生, 博士研究生

通讯作者: 高超, 男, 1973年生, 教授, 博士生导师, Email: cgao@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2014.08.02

品中, 日本东丽公司生产的碳纤维是获得国际公认的代表性产品, 主要型号有 T300, T700, T800, T1000, T1100 等^[2]。其中 T1100 的拉伸强度最高, 达 6.6 GPa, 拉伸模量高达 324 GPa。此外, T 系列产品还可通过后续高温石墨化过程得到更高模量的石墨纤维^[1,3]。我国从 20 世纪 60 年代后期开始研制碳纤维, 目前与国外相比仍存在较大差距^[4]。

碳纳米管(CNTs)纤维是碳基纤维中另一个重要成员^[5-30]。其制备方法主要有溶液纺丝、碳管阵列抽丝和浮动化学气相沉积(CVD)纺丝 3 种^[5-6]。溶液纺丝法是将 CNTs 用强质子性溶剂分散或加入表面活性剂稳定形成液晶, 利用湿法纺丝技术而得^[7-11]。2000 年, Poulin 研究小组将单壁碳纳米管(SWCNTs)分散在 1.0% (质量分数)的十二烷基硫酸钠(SDS)溶液中, 以一定的注射速度注入聚乙烯醇(PVA)溶液, 首次制备出了 CNTs 纤维^[7]。溶液纺丝法制备的 CNTs 纤维力学性能不太理想, 抗拉强度仅为 1.8 GPa, 仍有待提高^[8]。除此之外, 分散 CNTs 时所用的强质子性溶剂腐蚀性强, 加入的助剂也会对所得 CNTs 纤维纯度造成影响。CNTs 阵列抽丝法的关键是制备能够连续抽丝的 CNTs 阵列, 这种方法制得的 CNTs 纤维抗拉强度可达 3.3 GPa^[12], 但制备 CNT 阵列的成本较高, 难以规模化生产^[12-18]。浮动 CVD 纺丝是指用 CVD 垂直生长炉中的气凝胶直接纺丝^[19-22], 这种方法过程相对简单, 但纤维中有残留的催化剂杂质。

传统碳纤维及 CNTs 纤维制备都需要高温裂解过程: 碳纤维是用聚合物先驱体裂解; 而 CNTs 纤维则需要先催化裂解碳氢化合物分子制得碳管基元。这种高温裂解过程能耗高, 会产生有害气体和粉尘污染。因此, 迫切需要探索碳基纤维低温、绿色制备新原理和新方法。基于此, 作者课题组提出了石墨烯纤维的概念。

2 石墨烯纤维的制备

2.1 新型碳基纤维设计思路

逆向思维带给作者研究团队设计灵感, 既然碳基纤维由纯碳组成, 为什么不以天然纯碳物质如石墨等为原料直接制备呢? 这样就可能避免高温碳化过程, 并探寻出简便有效的碳基纤维制备新方法, 同时高效利用我国优质丰富的石墨矿资源(储量占全球 70%)。

石墨极难熔融, 要对其进行纺丝加工, 液相分散其细化颗粒是唯一可能的办法。考虑到石墨剥离可形成石墨烯, 而石墨烯可分散在一定的溶剂中, 因此, 设计出“石墨-石墨烯-新碳基纤维”新路径。这一新型碳基纤维设计思路不但立足石墨资源, 还可与石墨烯的性能

相结合, 创造出多种多功能纤维新品种。

2.2 石墨烯

石墨烯是由碳原子以蜂窝状结构连接起来的二维片状材料, 完美的结构赋予其优异的力学、电学、热学等性能^[31-33]。石墨烯具有迄今为止最高的拉伸强度(130 GPa), 最高的杨氏模量(1 TPa), 并且有最高的载流子迁移率($15\,000\text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)和最快传热速度(导热系数 $5\,000\text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), 这一系列优异性能为其在材料、器件、储能等领域提供了广阔的应用前景。然而石墨烯不能熔融, 加上其内部的大 π 键促使其发生聚集, 难以形成均一的分散液, 因此石墨烯的后续加工具有一定难度。

氧化石墨烯(GO)是由鳞片石墨通过氧化插层过程得到的一种石墨烯衍生物^[34], 它在极性溶剂中具有良好的分散性, 且可以很方便地还原为石墨烯^[35], 为石墨烯的溶液加工提供了可能性。

2.3 石墨烯成纤的挑战

要将石墨烯或 GO 进行纺丝, 必须克服两个重大挑战: ①石墨烯是一种典型的二维纳米粒子, 粒子间没有传统线形高分子那样的链缠结作用, 能否将二维纳米粒子直接湿纺成纤? 在此之前, 这在理论及实验研究上都是空白。②如何制得连续的宏观组装纤维? 根据纺丝的缺陷控制原理, 只有让石墨烯片沿纤维轴向均一有序排列, 才可能实现纤维的连续组装; 否则, 任意一片错排, 就会形成缺陷点而使纤维中断。

2.4 纯石墨烯纤维

针对这些重大难题, 高超团队开展了多年的艰苦探索。他们首先通过化学氧化石墨法, 制得了高度可溶解的全单层 GO; 进而发现并通过实验证实了 GO 的溶致液晶性, 研究了 GO 向列相、层状相丰富的液晶相行为, 确证了其液晶内部的排列取向有序以及更高级的层状有序结构特征(图 1), 这为制备长程有序的石墨烯宏观材料奠定了基础^[36]。

高超等^[37-38]利用液晶的预排列取向, 基于传统高分子科学的液晶纺丝原理实现了石墨烯液晶的纺丝, 首次制得了连续的石墨烯纤维。从而完整解决了石墨烯连续纺丝的两个难题, 研制了通过“石墨-液化石墨烯-石墨烯纤维”路径常温加工制备碳基纤维的新技术(图 2)。

许震和高超等^[37]制备得到的纤维不但具有较高的拉伸强度(102 MPa), 而且具有良好的韧性, 能够打成紧密的结(图 2); 经过氢碘酸的还原, 石墨烯纤维拉伸强度可提高至 140 MPa, 并且具有良好的导电性($2.5 \times 10^4\text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$)。这一研究工作打开了制备新

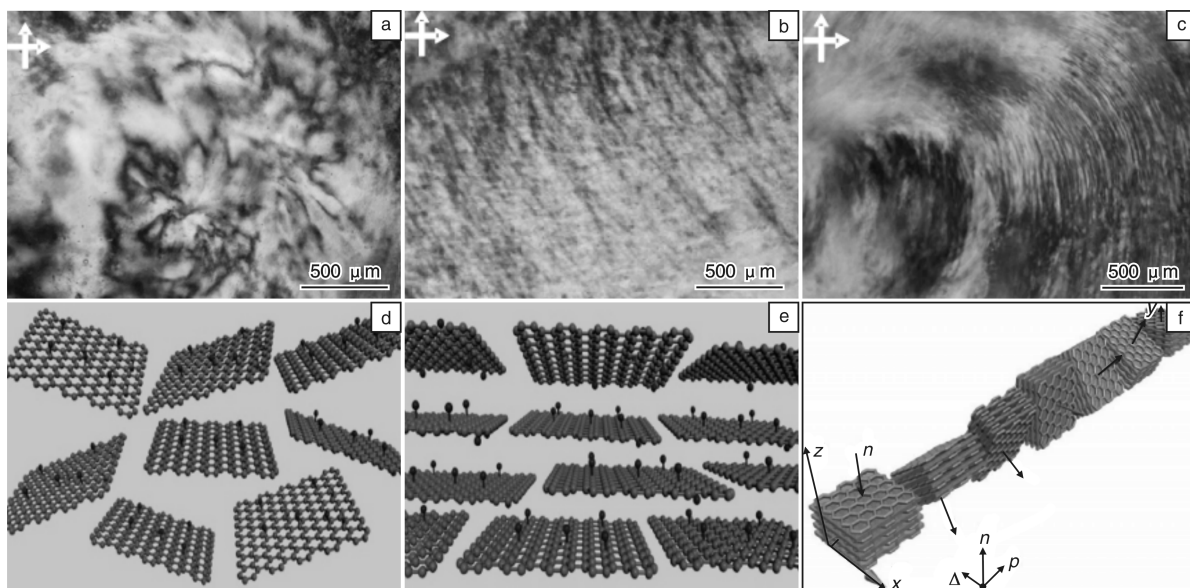


图 1 氧化石墨烯向列相(a, d)、层状相(b, e)以及手性相(c, f)液晶典型偏光织构和结构模型图
Fig. 1 Nematic phase(a, d), lamellar phase(b, e) and chiral phase(c, f) of graphene oxide liquid crystals

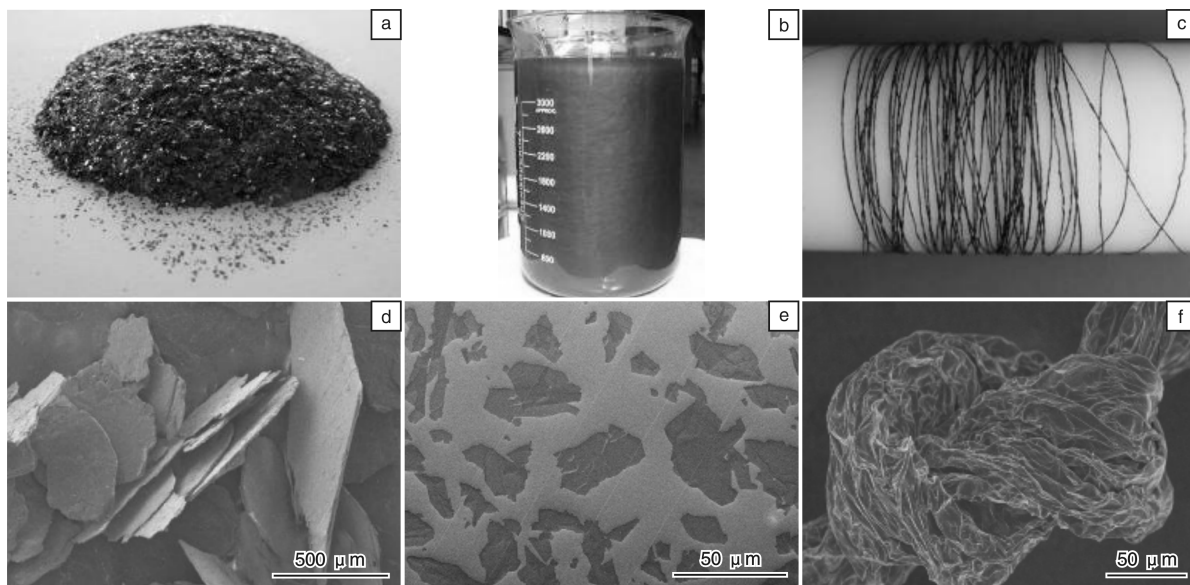


图 2 由天然鳞片石墨制备石墨烯纤维的过程示意图: (a) 鳞片石墨的照片, (b) 氧化石墨烯水溶液照片, (c) 石墨烯纤维的照片, (d) 鳞片石墨的 SEM 像, (e) 氧化石墨烯的 SEM 像, (f) 石墨烯纤维结的 SEM 像
Fig. 2 Photos of natural graphite(a), graphene oxide aqueous solution(b), graphene fibers(c); SEM images of graphite(d), graphene oxide sheets(e) and graphene fiber knot(f)

型碳纤维的大门。

为了进一步提高石墨烯纤维的性能, 许震等^[39]采用大尺寸的鳞片石墨(500 μm)制备出大尺寸的 GO(4 ~ 40 μm), 用 CaCl₂ 引入离子键作用, 并采用旋转凝固浴为凝胶纤维施加拉力, 所得石墨烯纤维的拉伸强度达 502 MPa, 电导率达 $4.1 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ (图 3)。

除了工业可用的湿法纺丝之外, 干法纺丝也可以用来制备石墨烯纤维。高超研究团队从 GO 液晶出发, 通

过“冷冻干纺”的方法制备了有序多孔石墨烯气凝胶纤维以及三维块体材料(图 4)^[40]。材料内部石墨烯有序的多孔结构使其同时实现了高比表面积($884 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)、高强度($188 \text{ kN} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$)、高导电性($4.9 \times 10^3 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$)的 3 个特性, 扩展了其在储能、催化等领域的应用。

俞书宏团队^[41]、傅强团队^[42]和朱美芳团队^[43]也采用 GO 液晶湿法纺丝方法实现了连续的石墨烯纤维制备; 曲良体团队采用受限热致凝胶化方法制备了纯石墨

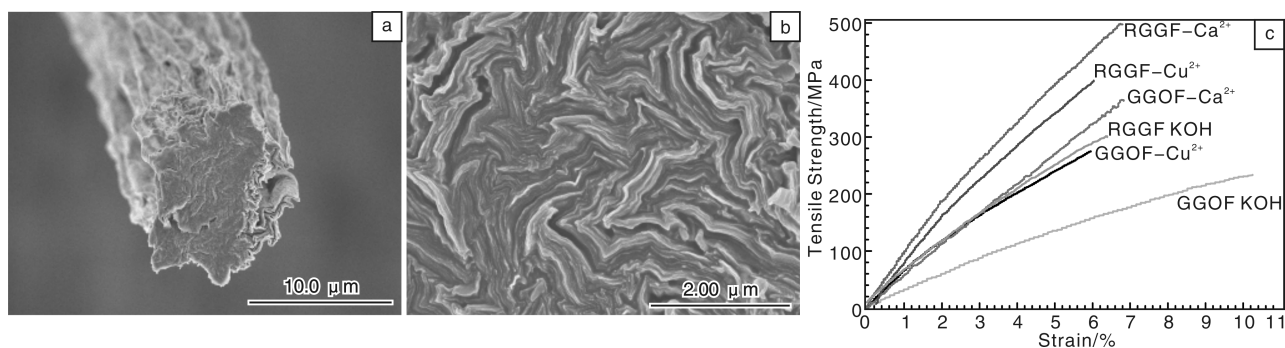


图3 许震等制备的高强石墨烯纤维 SEM 像(a, b)和石墨烯纤维的拉伸曲线(c)^[39]

Fig. 3 SEM images of graphene fibers (a, b) prepared by Xu zhen *et al* and its stress-strain curves of graphene fibers (c)^[39]

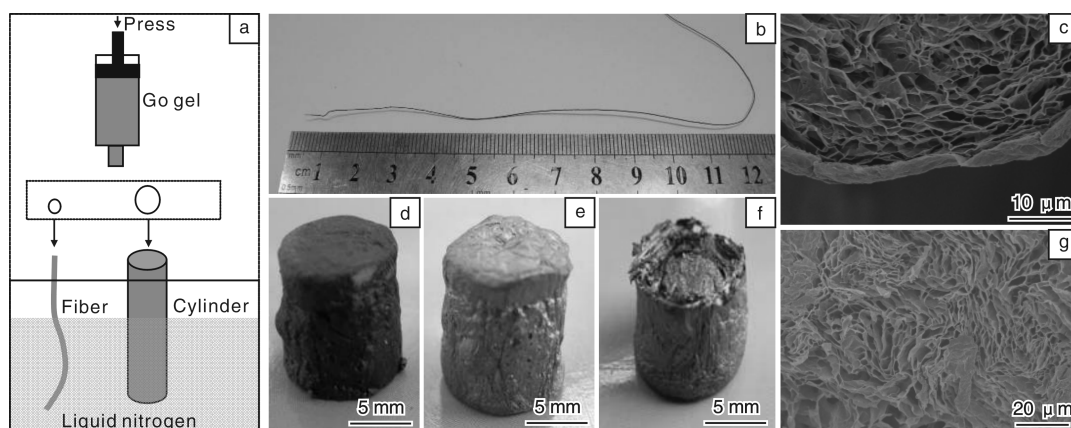


图4 冷冻干纺法过程示意图(a), 采用其制备的多孔纤维(b)和三维块体(d-f)的照片及其对应的 SEM 照片(c, g)^[40]

Fig. 4 Schematic diagram of preparation of GO porous fibers and GO porous cylinders (a), photos of GO porous fibers (b) and cylinders (d-f), SEM images of GO porous fibers (c) and cylinders (g)^[40]

烯纤维, 热处理后纤维拉伸强度达 400 MPa^[44]。Wallance 研究小组从 GO 液晶出发, 利用不良溶剂沉淀、离子交联、聚电解质排斥等原理进行湿法纺丝得到的石墨烯纤维^[45], 其导热率为 $1435 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 远高于多晶石墨和其它三维碳基材料。Tour 研究小组分别采用大尺寸和小尺寸的 GO 原料制备石墨烯纤维, 研究发现大尺寸原料制备的 GO 纤维具有更好的柔韧性^[46]。

除了 GO 外, CNTs 也可用作原料来制备石墨烯纤维。Baughman 研究小组从多壁碳纳米管 (MWCNTs) 出发, 经剥离制得石墨烯纳米带, 在溶剂挥发过程中, 石墨烯纳米带自发组装形成厘米级的纤维^[47]。Tour 研究小组由碳纳米管出发, 经氧化剥离得到 GO 纳米带, GO 纳米带在氯磺酸中也能形成液晶, 通过湿纺技术得到了 GO 纤维(图 5)^[48]。后续的高温热处理 (1500°C) 过程赋予石墨烯纤维高的力学性能 (378 MPa) 和良好的导电性 ($2.85 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$)。Kim 研究小组利用还原的 GO 纳米带, 通过电泳自组装的方法也得到了石墨烯纤维^[49]。

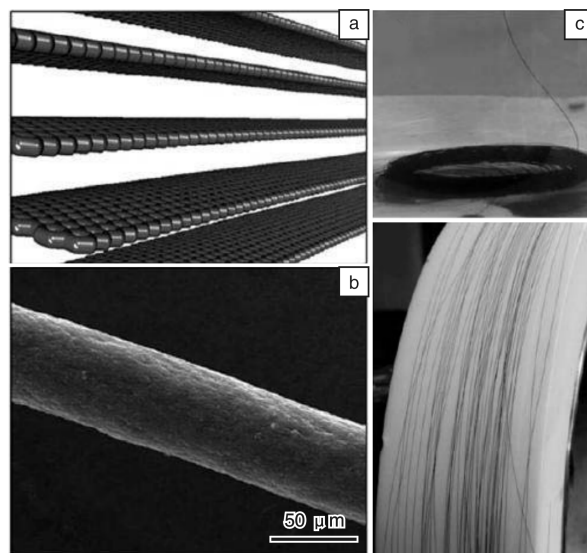


图5 石墨烯纳米带的结构示意图(a), 石墨烯纳米带纤维的 SEM 像(b)和石墨烯纳米带纤维的宏观照片(c)^[48]

Fig. 5 Structural illustration of graphene nanoribbon (a), SEM image of graphene nanoribbon fibers (b) and macroscopic photo of graphene nanoribbon fibers (c)^[48]

朱宏伟团队采用化学气相沉积的石墨烯薄膜为原料,将薄膜平铺在水或乙醇液面上,直接拉出数厘米石墨烯纤维^[50]。得益于纤维的多孔结构和表面褶皱,其具有较好的电容值($1.4 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$),通过与 MnO_2 纳米粒子复合,复合纤维的电容值提高至 $12.4 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。曲良体团队还分别通过 Cu 线模板法、同轴纺丝技术制备了中空的石墨烯纤维,在形貌上丰富了石墨烯纤维家族(图 6)^[51-52]。曹安源团队采用湿纺法制备了石墨烯纤维带,并将 Pt 纳米粒子引入体系,制备了性能良好的超级电容器,比电容达 $82.8 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[53]。

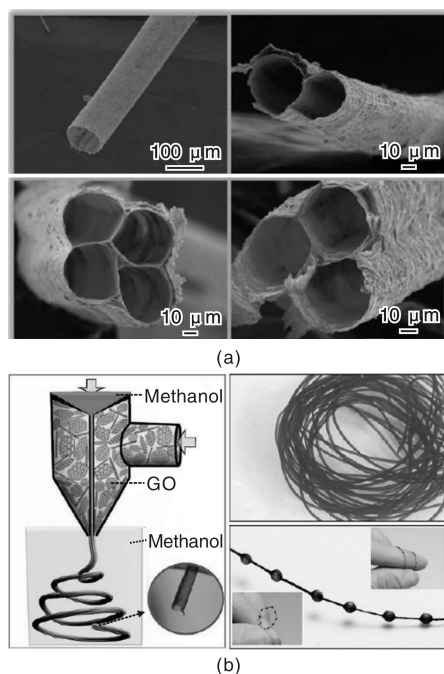


图 6 曲良体研究团队制备的石墨烯微管(a)和空心石墨烯纤维(b)^[51-52]

Fig. 6 SEM images of graphene microtubings(a), schematic diagram of preparation and photo of graphene hollow fibers(b)^[51-52]

2.5 石墨烯复合纤维

2.5.1 石墨烯 - CNTs 复合纤维

郑冰娜等采用湿法纺丝方法获得了石墨烯 - CNTs 复合纤维,该复合纤维不但具有良好的力学性能(377 MPa),而且能够用来制备超级电容器($32.6 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$)^[54]。

李亚利团队用 CVD 方法制备出石墨烯和 CNTs 的复合物,并抽出带状材料,经扭转得到石墨烯 - CNTs 复合纤维^[55]。纤维拉伸强度达 300 MPa,电导率达 $10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$,可被用作灯丝。曲良体团队先将 Fe_3O_4 插入石墨烯片层,采用毛细管灌注的方法得到复合纤维,再采用 CVD 方法在纤维上生长 CNTs 得到石墨烯 - CNTs 复合纤维,他们还用纤维的织物制得柔性的超级电容器^[56]。

彭慧胜团队采用 CVD 法生长 CNTs 薄膜,然后用溶

液浸渍的方法将石墨烯引入,再通过卷绕将膜卷成石墨烯 - CNTs 复合纤维^[57]。Kim 团队将石墨烯和 CNTs 结合起来,对聚乙烯醇纤维增强,发现石墨烯和 CNTs 能够协同增强聚合物纤维(图 7)^[58],制备的复合纤维具有非常好的韧性($1000 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$)。

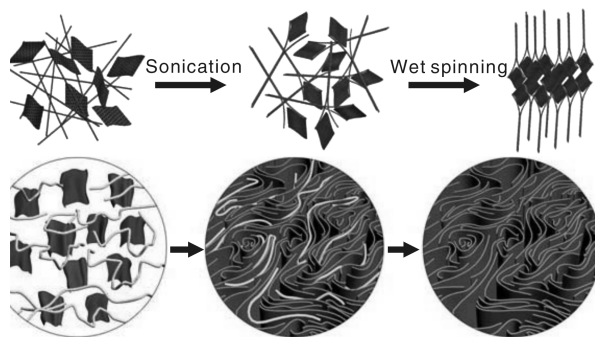


图 7 石墨烯和碳纳米管结合增强聚合物纤维的制备过程示意图^[58]

Fig. 7 Schematic illustration of structural graphene-CNTs-PVA composites preparation^[58]

2.5.2 石墨烯 - 无机纳米粒子复合纤维

为了进一步提高石墨烯纤维的电学性能,许震等将 Ag 纳米线和石墨烯结合起来共纺丝,得到电学性能优异($0.9 \times 10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$)的石墨烯-Ag 纳米线复合纤维材料(图 8)^[59]。采用无机纳米粒子还可以使石墨烯纤维具备多功能性。曲良体团队就将磁性的 Fe_3O_4 纳米粒子引入制备了磁性石墨烯纤维^[44]。

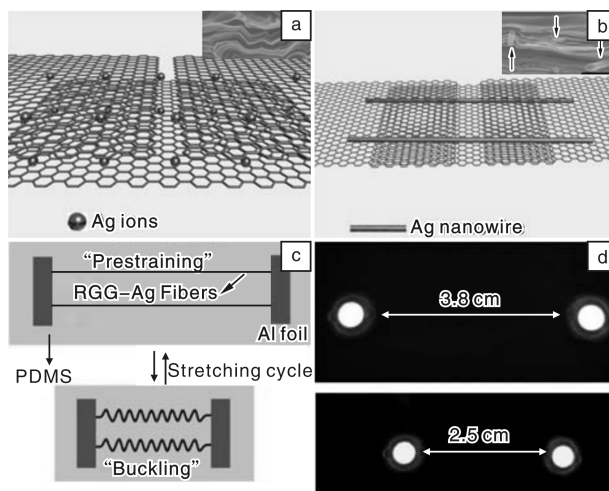


图 8 Ag 纳米粒子(a)和 Ag 纳米线(b)掺杂石墨烯的示意图(内嵌图为对应复合材料的截面 SEM 图),可伸展石墨烯导电纤维示意图(c)和可伸展石墨烯导电纤维照片(d)^[59]

Fig. 8 Schematic illustration of Ag nanoparticle(a) and Ag nanowire(b) doped graphene fibers(the inserted SEM images are the section morphologies of corresponding graphene composites, respectively), schematic diagram of graphene stretchable conductors(c), and photo of graphene stretchable conductors(d)^[59]

2.5.3 石墨烯-聚合物复合纤维

石墨烯作为一种二维纳米材料,可以用来改善聚合物基体的性能,也可以与聚合物有效结合起来,构筑具有规整层状结构的仿贝壳复合材料。许震和高超等将尼龙6原位接枝在氧化石墨烯表面,通过熔融纺丝得到石墨烯-尼龙6复合纤维,在石墨烯含量为0.1% (质量分数) 时,尼龙6纤维的拉伸强度提高了一倍,充分体现了石墨烯作为纳米材料的增强作用(图9)^[60]。高建平等将GO与天然高分子海藻酸钠共混纺丝,所得复合纤维拉伸强度较纯海藻酸钠纤维提高了43%。除此之外,GO与海藻酸钠形成的凝胶纤维具有良好的生物相容性,可用作医用辅料^[61]。黄玉东等在GO片上接枝聚丙烯酸,后纺丝得到了高性能石墨烯复合纤维^[62]。

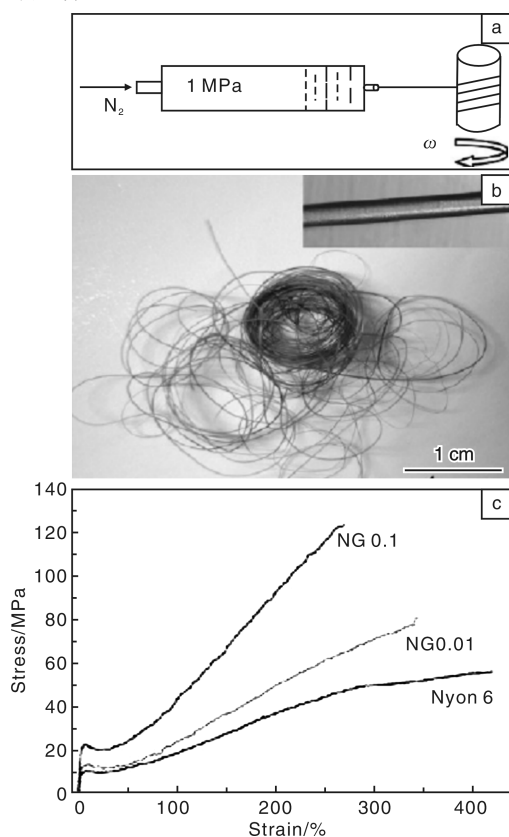


图9 石墨烯-尼龙6复合纤维制备示意图(a),复合纤维的宏观照片(b)和纯尼龙6和复合纤维的拉伸曲线(c)^[60]

Fig. 9 Apparatus of melt spinning for graphene-nylon6 composite fibers (a), photograph of graphene-nylon 6 fibers (b), and (c) stress-strain curves of neat nylon6 and graphene-nylon6 composite fibers with 0.01% (NG0.01) and 0.1% (NG0.1) (mass fraction) loading of graphene^[60]

高超团队分别用聚乙烯醇、超支化聚缩水甘油醚、聚丙烯腈和聚甲基丙烯酸缩水甘油酯与石墨烯结合制备了仿贝壳纤维(图10)^[63-67]。石墨烯仿贝壳纤维具有优

于贝壳和纯石墨烯纤维的抗拉强度和韧性,而且具有导电性和抗化学腐蚀性等特点,能够在多个领域广泛使用。

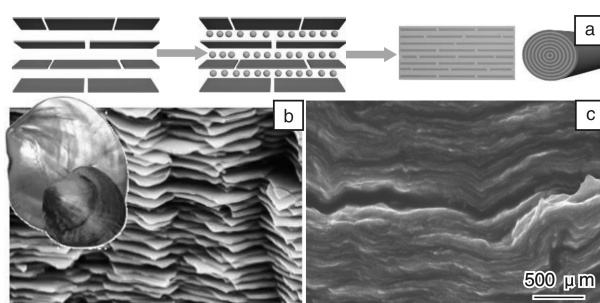


图10 石墨烯-聚合物仿贝壳纤维的制备过程示意图(a),贝壳的层状结构(b)和仿贝壳纤维的层状结构(c)

Fig. 10 Schematic illustration of preparation of graphene-polymer nacre-mimic fibers (a), layered structure of natural nacre (b), and layered structure of graphene-polymer nacre-mimic fibers (c)

3 石墨烯纤维的应用

石墨烯纤维良好的柔韧性和导电性为其在可伸展导体方面提供了应用前景。许震等就利用Ag与石墨烯的高导电复合纤维制备了可伸展的导体^[59]。

石墨烯超高的比表面积和良好的导电性为其在储能领域的应用奠定了基础。目前石墨烯纤维的主要储能应用集中在制备超级电容器和太阳能电池。石墨烯纤维制备的超级电容器具有柔性好、可弯曲的优势,可以编织成织物制备可穿戴的器件。黄铁骑等采用纯石墨烯纤维制备了超级电容器,该电容器不但具有良好的电容值($3.3 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$),而且具有良好的稳定性和柔韧性^[68]。他们还通过原位生长聚苯胺的方法将石墨烯纤维的电容值提高至 $66.6 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。寇亮等利用同轴湿法纺丝技术得到具有核壳结构的纤维,其中石墨烯和碳纳米管组成核,聚电解质-羟甲基纤维素钠组成壳(图11)^[69]。所得纤维制备的超级电容器,表现出超高电容 $269 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和较高的能量密度 $5.91 \mu\text{Wh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

郑冰娜等首次制备了柔性石墨烯基非对称超级电容器。首先利用高锰酸钾与碳反应生成二氧化锰,得到二氧化锰修饰的石墨烯纤维,该纤维的面积比电容可达 $59.2 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。再将该纤维与石墨烯/碳纳米管复合纤维通过凝胶电解质组装成为柔性非对称纤维超级电容器。该方法可以将电容器工作电压扩展到1.6 V,最大能量密度可达 $11.9 \mu\text{Wh} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($11.9 \text{ mWh} \cdot \text{cm}^{-3}$),是目前已报道纤维电容器中的最高值。且该电容器具有良好的柔韧性,可反复弯折1000次,电容保持率依旧接近100%(图12)^[70]。

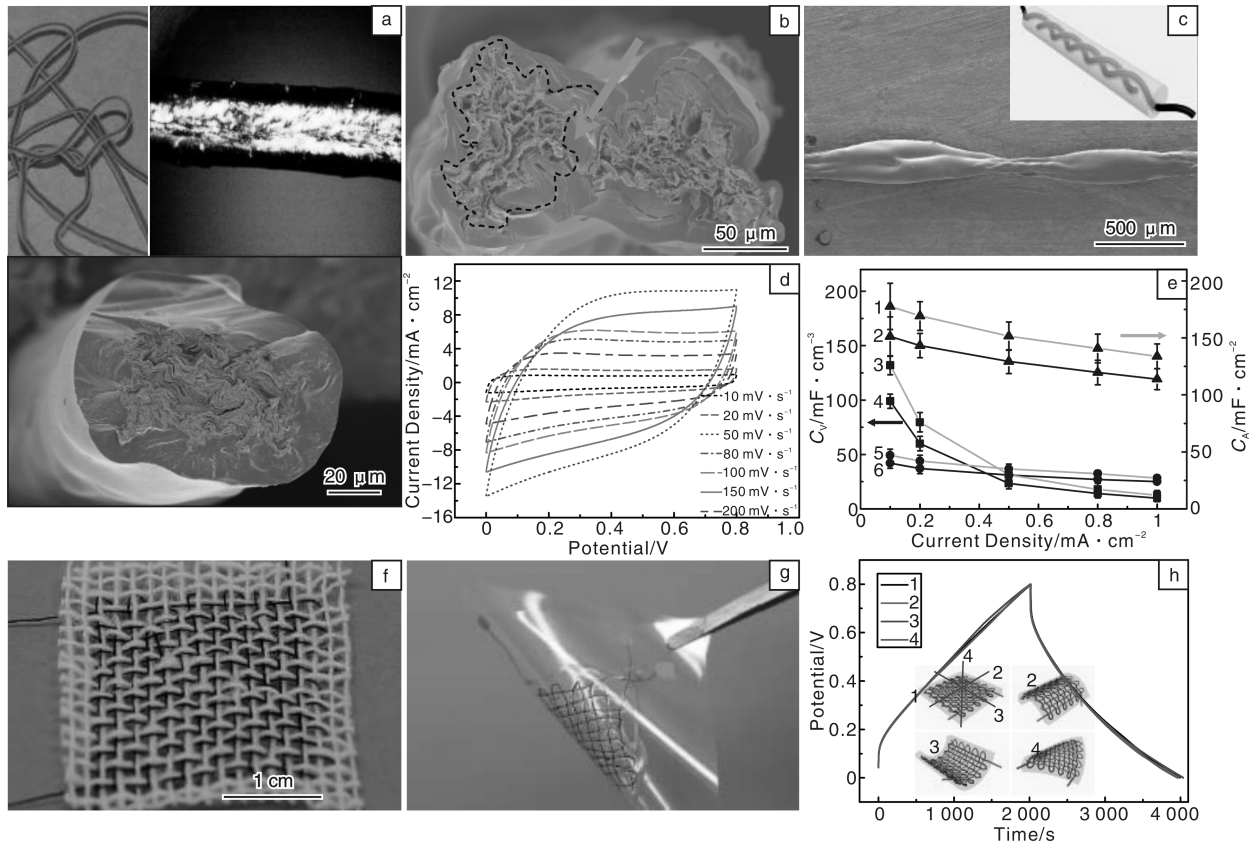


图 11 核壳结构的纤维形貌图(a), 核壳纤维卷绕电容器的截面 SEM 像(b), 电容器表面 SEM 像(c), 电容器的循环伏安曲线(d), 电容随电流密度的变化曲线(e), 纤维与棉线共编织物(f), 柔性纤维织物电容器照片(g)和织物不同弯曲角度的恒电流充放电曲线(h)^[69]

Fig. 11 Morphology of the as-prepared core(MWCNT-graphene)-shell(CMC) fibers(a), SEM image of cross-section of supercapacitors(b), SEM image of side view of supercapacitors(c), CV curves of RGO + CNT@CMC(d), dependence of C_A and C_V on the charge/discharge current density for RGO@CMC (3, 4), CNT@CMC (5, 6) and RGO + CNT@CMC (1, 2)(e), image of two intact coaxial fibers woven with cotton fibers(f), image of cloth supercapacitors woven by two individual coaxial fibers(g), (h) GCD curves of the cloth supercapacitors (1 represents initial cloth supercapacitors without bending and 2, 3, 4 shows cloth supercapacitors with bending angles of 180° along three directions)^[69]

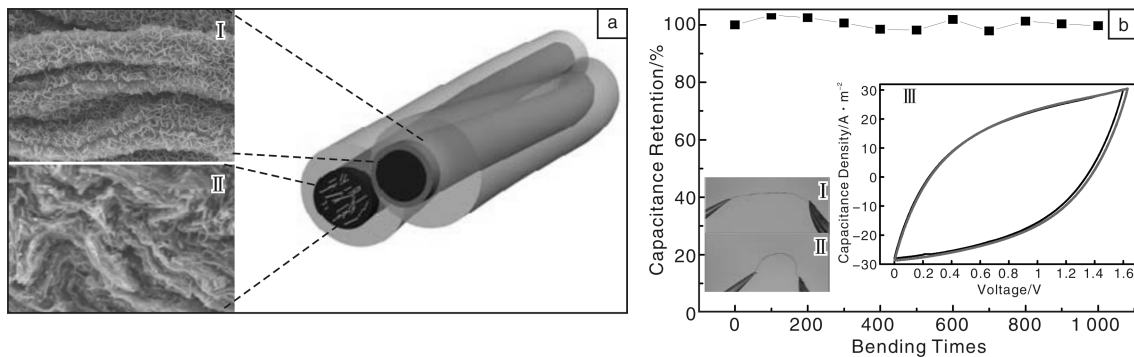


图 12 石墨烯基非对称纤维超级电容器结构示意图(a): (I)二氧化锰修饰的石墨烯纤维表面 SEM 照片, (II)石墨烯/碳纳米管复合纤维截面的 SEM 照片; 石墨烯基非对称纤维超级电容器弯折稳定性测试结果(b): (I)松弛状态, (II)弯折状态电容器照片和(III)松弛与弯折状态下的循环伏安曲线(扫描速率 100 mV/s)^[70]

Fig. 12 Schematic diagram of the structure of fiber-based asymmetric micro-supercapacitors(a): (I) SEM image of graphene- MnO_2 composite fibers, (II) SEM image of graphene-MWCNTs composite fibers; capacitance retention at different bending times(b), inset: photos of two-ply fiber-based asymmetric micro-supercapacitors at flat(I) and bending(II) states, (III) CV curves of two-ply fiber-based asymmetric micro-supercapacitors at flat and bending states(scanning rate of $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)^[70]

曲良体团队也制备了具有核壳结构的石墨烯纤维, 内层是毛细管灌注法制备的结构较为紧实的石墨烯纤维, 外层是电离生长的疏松石墨烯结构, 用这种纤维制作的超级电容器, 电容值达 $25 \sim 40 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ [71]。Wallance 团队通过调节石墨烯湿法纺丝的凝固浴制得多孔的石墨烯纤维, 并将其编织成织物用于制备超级电容器, 所得电容器电容值达 $409 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ (电流密度达 1 A/g) [72]。

戴黎明团队制备的石墨烯-碳纳米管复合纤维可用作制备超级电容器, 也可将复合纤维编织成柔性织物用来制备超级电容器, 所制得电容器电容值高达 $200.4 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ [56], 高出石墨烯基超级电容器和碳管基超级电容器的电容值。彭慧胜团队采用石墨烯-碳管复合纤维制备超级电容器, 其电容值达 $31.50 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 远高于纯碳纳米管纤维所制电容器 ($5.83 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$) [57]。他们还将这种纤维用来制备柔性的染料敏化太阳能电池, 电池的能量转换效率达到 8.5%。

石墨烯纤维还可以用来制备响应性器件。曲良体团队采用激光还原法制取了非对称的氧化石墨烯-石墨烯纤维, 这种纤维在湿润环境中具有形状记忆性能 [73]。他们用扭转的方法制得扭曲的石墨烯纤维, 这种纤维在湿润环境中会发生形变, 可用来制备湿度激发驱动器 [74]。

4 结 语

石墨烯纤维实现了由天然石墨常温制备新型碳基纤维的目标。自 2011 年许震和高超等首次制备出石墨烯纤维以来, 大量的研究工作展示了其巨大的发展空间和令人振奋的应用前景。然而与传统碳纤维和 CNTs 纤维相比, 石墨烯纤维技术还处于婴儿期, 各方面研究还有很大的提升空间。例如, 石墨烯单片的抗拉强度达 130 GPa, 杨氏模量达 1 TPa, 但目前所得石墨烯纤维的力学强度远不及此 ($\sim 0.5 \text{ GPa}$, $\sim 47 \text{ GPa}$) [38]。如何提高石墨烯纤维中二维纳米片间的相互作用从而提高纤维的力学强度仍是很重要的研究课题。在不久的将来, 希望研究者们能够制备出可与碳纤维性能相媲美、甚至超过碳纤维性能的石墨烯纤维, 拓展其应用领域。石墨烯良好的导电性为导电石墨烯纤维的制备奠定了基础, 目前所得石墨烯纤维的电导率 ($0.9 \times 10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$) 比石墨烯单片电导率 ($\sim 10^6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$) 低一个数量级, 导电性仍有待提高。石墨烯最高的导热系数为石墨烯纤维在导热和散热领域的应用提供了条件, 这方面的研究还很少。石墨烯超大的比表面积、高的载流子迁移率和良好的导电性为其在传感、显示、储能等领域提供了广阔的应用前景。

参考文献 References

- [1] He Fu (贺 福). *Carbon Fibre and Graphite Fibre* (碳纤维与石墨纤维) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.
- [2] Jiang Runxi (姜润喜). 碳纤维的发展现状 [J]. *Synthetic Technology and Application* (合成技术及应用), 2010, 25 (1): 28-33.
- [3] Li Xiaoping (黎小平), Zhang Xiaoping (张小平), Wang Hongwei (王红伟). 碳纤维的发展及其应用现状 [J]. *Hi-Tech Fiber & Application* (高科技纤维与应用), 2005, 30 (5): 25-40.
- [4] Rong Guangdao (戎光道). 我国碳纤维产业发展现状及建议 [J]. *China Synthetic Fiber Industry* (合成纤维工业), 2013, 36(2): 41-45.
- [5] Sun Xuemei, Chen Tao, Yang Zhibin, et al. The Alignment of Carbon Nanotubes: An Effective Route To Extend Their Excellent Properties to Macroscopic Scale [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46: 539-549.
- [6] Liu Luqi, Ma Wenjun, Zhang Zhong. Macroscopic Carbon Nanotube Assemblies: Preparation, Properties, and Potential Applications [J]. *Small*, 2011, 7(11): 1504-1520.
- [7] Vigolo B, Pénicaud A, Coulon C, et al. Macroscopic Fibers and Ribbons of Oriented Carbon Nanotubes [J]. *Science*, 2000, 290 (5495): 1331-1334.
- [8] Dalton B Alan, Collins Steve, Muñoz Edgar, et al. Supertough Carbon Nanotube Fibres [J]. *Nature*, 2003, 423(6941): 703.
- [9] Ericson Lars M, Fan Hua, Peng Haiqing, et al. Macroscopic, Neat, Single-Walled Carbon Nanotube Fibers [J]. *Science*, 2004, 305(5689): 1447-1450.
- [10] Virginia A Davis, A Nicholas G Parra-Vasquez I, Micah J Green, et al. True Solutions of Single-Walled Carbon Nanotubes for Assembly into Macroscopic Materials [J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4: 830-834.
- [11] Zhang Shanju, Koziol Krzysztof K K, Kinloch Ian A, et al. Macroscopic Fibers of Well-Aligned Carbon Nanotubes by Wet Spinning [J]. *Small*, 2008, 4(8): 1217-1222.
- [12] Zhang Xiefei, Li Qingwen, Holesinger G Terry, et al. Ultrastrong, Stiff, and Lightweight Carbon Nanotube Fibers [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(23): 4198-4201.
- [13] Jiang Kaili, Li Qunqing, Fan Shoushan. Spinning Continuous Carbon Nanotube Yarns [J]. *Nature*, 2002, 419: 801.
- [14] Fan Shoushan, Chapline Michael G, Franklin Nathan R, et al. Self-Oriented Regular Arrays of Carbon Nanotubes and Their Field Emission Properties [J]. *Science*, 1999, 283(5401): 512-514.
- [15] Zhang Mei, Atkinson Ken R, Baughman Ray H. Multifunctional Carbon Nanotube Yarns by Downsizing an Ancient Technology [J]. *Science*, 2004, 306(5700): 1358-1361.
- [16] Zhang X, Jiang K, Feng C, et al. Spinning and Processing Con-

- tinuous Yarns from 4-Inch Wafer Scale Super-Aligned Carbon Nanotube Arrays[J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(12): 1 505 – 1 510.
- [17] Zhang Xiefei, Li Qingwen, Tu Yi, *et al.* Strong Carbon-Nanotube Fibers Spun from Long Carbon-Nanotube Arrays[J]. *Small*, 2007, 3(2): 244 – 248.
- [18] Motta M, Moisala A, Kinloch I A, *et al.* High Performance Fibres from ‘Dog Bone’ Carbon Nanotubes[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(21): 3 721 – 3 726.
- [19] Li Yali, Kinloch A Ian, Windle H Alan. Direct Spinning of Carbon Nanotube Fibers from Chemical Vapor Deposition Synthesis [J]. *Science*, 2004, 304(5 668): 276 – 278.
- [20] Zhong XiaoHua, Li YaLi, Liu YaKun, *et al.* Continuous Multilayered Carbon Nanotube Yarns[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(6): 692 – 696.
- [21] Zhu H W, Xu C L, Wu D H, *et al.* Direct Synthesis of Long Single-Walled Carbon Nanotube Strands[J]. *Science*, 2002, 296(5 569): 884 – 886.
- [22] Marcelo Motta, Li Yali, Kinloch A Ian, *et al.* Mechanical Properties of Continuously Spun Fibers of Carbon Nanotubes [J]. *Nano Letters*, 2005, 5(8): 1 529 – 1 533.
- [23] Ma Wenjun, Liu Luqi, Yang Rong, *et al.* Monitoring a Micromechanical Process in Macroscale Carbon Nanotube Films and Fibers [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(5): 603 – 608.
- [24] Liu Guangtong, Zhao Yuanchun, Deng Ke, *et al.* Highly Dense and Perfectly Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes Fabricated by Diamond Wire Drawing Dies[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(4): 1 071 – 1 075.
- [25] Liu Zheng, Zheng Kaihong, Hu Lijun, *et al.* Surface-Energy Generator of Single-Walled Carbon Nanotubes and Usage in a Self-Powered System[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(9): 999 – 1 003.
- [26] Zhang Mei, Fang Shaoli, Zakhidov Anvar A, *et al.* Strong, Transparent, Multifunctional, Carbon Nanotube Sheets[J]. *Science*, 2005, 309(5 738): 1 215 – 1 219.
- [27] Koziol Krzysztof, Vilatela Juan, Moisala Anna, *et al.* High-Performance Carbon Nanotube Fiber [J]. *Science*, 2007, 318(5 858): 1 892 – 1 895.
- [28] Lima Márcio D, Fang Shaoli, Lepró Xavier, *et al.* Biscrolling Nanotube Sheets and Functional Guests into Yarns[J]. *Science*, 2011, 331(6 013): 51 – 55.
- [29] Lima Márcio D, Li Na, Andrade Mônica Jung de, *et al.* Electrically, Chemically, and Photonically Powered Torsional and Tensile Actuation of Hybrid Carbon Nanotube Yarn Muscles[J]. *Science*, 2012, 338(6 109): 928 – 932.
- [30] Behabtu Natnael, Young Colin C, Tsentlovich Dmitri E, *et al.* Strong, Light, Multifunctional Fibers of Carbon Nanotubes with Ultrahigh Conductivity[J]. *Science*, 2013, 339(6 116): 182 – 186.
- [31] Geim A K. Graphene: Status and Prospects[J]. *Science*, 2009, 324(5 934): 1 530 – 1 534.
- [32] Allen Matthew J, Tung Vincent C, Kaner Richard B. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(1): 132 – 145.
- [33] Zhu Yanwu, Murali Shanthi, Cai Weiwei, *et al.* Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(35): 3 906 – 3 924.
- [34] Dreyer Daniel R, Park Sungjin, Bielawski Christopher W, *et al.* The Chemistry of Graphene Oxide[J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(1): 228 – 240.
- [35] Park Sungjin, Ruoff Rodney S. Chemical Methods for the Production of Graphenes[J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4: 217 – 224.
- [36] Xu Zhen, Gao Chao. Aqueous Liquid Crystals of Graphene Oxide [J]. *ACS Nano* 2011, 5(4): 2 908 – 2 915.
- [37] Xu Zhen, Gao Chao. Graphene Chiral Liquid Crystals and Macroscopic Assembled Fibres[J]. *Nature Communications*, 2011, 2: 571.
- [38] Xu Zhen, Gao Chao. Graphene in Macroscopic Order: Liquid Crystals and Wet-Spun Fibers [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2014, 47: 1 267 – 1 276.
- [39] Xu Zhen, Sun Haiyan, Zhao Xiaoli, *et al.* Ultrastrong Fibres Assembled from Giant Graphene Oxide Sheets[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(2): 188 – 193.
- [40] Xu Zhen, Zhang Yuan, Li Peigang, *et al.* Strong, Conductive, Lightweight, Neat Graphene Aerogel Fibres with Aligned Pores [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(8): 7 103 – 7 113.
- [41] Cong Huaiping, Ren Xiaochen, Wang Ping, *et al.* Wet-Spinning Assembly of Continuous, Neat, and Macroscopic Graphene Fibers [J]. *Scientific Reports*, 2012, 2: 612.
- [42] Chen Li, He Yuling, Chai Songgang, *et al.* Toward High Performance Graphene Fibers[J]. *Nanoscale*, 2013, 5: 5 809 – 5 815.
- [43] Huang Guoji, Hou Chengyi, Shao Yuanlong, *et al.* Highly Strong and Elastic Graphene Fibres Prepared from Universal Graphene Oxide Precursors [J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 4 248.
- [44] Dong Zelin, Jiang Changcheng, Cheng Huhu, *et al.* Facile Fabrication of Light, Flexible and Multifunctional Graphene Fibers [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(14): 1 856 – 1 861.
- [45] Jalili Rouhollah, Aboutalebi Hamed Seyed, Esrafilzadeh Dorna, *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): 5 345 – 5 354.
- [46] Xiang Changsheng, Young C Colin, Wang Xuan, *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): 4 592 – 4 597.

- [47] González Carretero Javier, Martínez Castillo Elizabeth, Lima Dias Marcio, *et al.* Oriented Graphene Nanoribbon Yarn and Sheet from Aligned Multi-Walled Carbon Nanotube Sheets [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(42): 5 695 – 5 701.
- [48] Xiang Changsheng, Behabtu Natnael, Liu Yaodong, *et al.* Graphene Nanoribbons as an Advanced Precursor for Making Carbon Fiber [J]. *ACS nano*, 2013, 7(2): 1 628 – 1 637.
- [49] Jang Euiyun, González Carretero Javier, Choi Ajeong, *et al.* Fibers of Reduced Graphene Oxide Nanoribbons [J]. *Nanotechnology*, 2012, 23: 235 601.
- [50] Li Xinming, Zhao Tianshuo, Wang Kunlin, *et al.* Directly Drawing Self-Assembled, Porous, and Monolithic Graphene Fiber from Chemical Vapor Deposition Grown Graphene Film and Its Electrochemical Properties [J]. *Langmuir*, 2011, 27(19): 12 164 – 12 171.
- [51] Hu Chuangang, Zhao Yang, Cheng Huhu, *et al.* Graphene Microtubings: Controlled Fabrication and Site-Specific Functionalization [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(11): 5 879 – 5 884.
- [52] Zhao Yang, Jiang Changcheng, Hu Chuangang, *et al.* Large-Scale Spinning Assembly of Neat, Morphology-Defined, Graphene-Based Hollow Fibers [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(3): 2 406 – 2 412.
- [53] Sun Jiankun, Li Yanhui, Peng Qingyu, *et al.* Macroscopic, Flexible, High-Performance Graphene Ribbons [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(11): 10 225 – 10 232.
- [54] Zheng Bingna(郑冰娜), Gao Chao(高超). 石墨烯-碳纳米管宏观组装复合纤维的制备及其电化学性能研究 [J]. *Polymer Bulletin(高分子通报)*, 2013, 10: 171 – 178.
- [55] Zhong Xiaohua, Wang Rui, Wen Yangyang, *et al.* Carbon Nanotube and Graphene Multiple-Thread Yarns [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(3): 1 183 – 1 187.
- [56] Cheng Huhu, Dong Zelin, Hu Chuangang, *et al.* Textile Electrodes Woven by Carbon Nanotube-Graphene Hybrid Fibers for Flexible Electrochemical Capacitors [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(8): 3 428 – 3 434.
- [57] Sun Hao, You Xiao, Deng Jue, *et al.* Novel Graphene/Carbon Nanotube Composite Fibers for Efficient Wire-Shaped Miniature Energy Devices [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(18): 2 868 – 2 873.
- [58] Shin K M, Lee B, Kim H S, *et al.* Synergistic Toughening of Composite Fibres by Self-Alignment of Reduced Graphene Oxide and Carbon Nanotubes [J]. *Nature Communications*, 2012, 3: 650.
- [59] Xu Zhen, Liu Zheng, Sun Haiyan, *et al.* Highly Electrically Conductive Ag-Doped Graphene Fibers as Stretchable Conductor [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(23): 3 249 – 3 253.
- [60] Xu Zhen, Gao Chao. In Situ Polymerization Approach to Graphene-Reinforced Nylon-6 Composites [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(16): 6 716 – 6 723.
- [61] He Yongqiang, Zhang Nana, Gong Qiaojuan, *et al.* Alginate/Graphene Oxide fibers with Enhanced Mechanical Strength Prepared by Wet Spinning [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 88: 1 100 – 1 108.
- [62] Jiang Zaixing, Li Qiang, Chen Menglin, *et al.* Mechanical Reinforcement Fibers Produced by Gel-Spinning of Poly-Acrylic Acid (PAA) and Graphene Oxide (GO) Composites [J]. *Nanoscale*, 2013, 5: 6 265 – 6 269.
- [63] Kou Liang, Gao Chao. Bioinspired Design and Macroscopic Assembly of Poly(vinyl alcohol)-Coated Graphene into Kilometers-Long Fibres [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(10): 4 370 – 4 378.
- [64] Hu Xiaozhen, Xu Zhen, Gao Chao. Multifunctional, Supramolecular, Continuous Artificial Nacre Fibres [J]. *Scientific Reports*, 2012, 2: 767.
- [65] Hu Xiaozhen, Xu Zhen, Liu Zheng, *et al.* Liquid Crystal Self-Templating Approach to Ultrastrong and Tough Biomimic Composites [J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 2374.
- [66] Liu Zheng, Xu Zhen, Hu Xiaozhen, *et al.* Lyotropic Liquid Crystal of Polyacrylonitrile-Grafted Graphene Oxide and Its Assembled Continuous Strong Nacre-Mimetic Fibers [J]. *Macromolecules*, 2013, 46(17): 6 931 – 6 941.
- [67] Zhao Xiaoli, Xu Zhen, Zheng Bingna, *et al.* Macroscopic Assembled, Ultrastrong and H₂SO₄-Resistant Fibres of Polymer-Grafted Graphene Oxide [J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 3164.
- [68] Huang Tieqi, Zheng Bingna, Kou Liang, *et al.* Flexible High Performance Wet-Spun Graphene Fiber Supercapacitors [J]. *RSC Adv*, 2013, 3: 23 957 – 23 962.
- [69] Kou Liang, Huang Tieqi, Zheng Bingna, *et al.* Coaxial Wet-Spun Yarn Supercapacitors for High-Energy Density and Safe Wearable Electronics [J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 3 754.
- [70] Zheng Bingna, Huang Tieqi, Kou Liang, *et al.* Graphene Fiber-Based Asymmetric Micro-Supercapacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014(2): 9 736 – 9 743.
- [71] Meng Yuning, Zhao Yang, Hu Chuangang, *et al.* All-Graphene Core-Sheath Microfibers for All-Solid-State, Stretchable Fibriform Supercapacitors and Wearable Electronic Textiles [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(16): 2 326 – 2 331.
- [72] Aboutalebi H S, Jalili R, Esrafilzadeh D, *et al.* High-Performance Multifunctional Graphene Yarns: Toward Wearable All-Carbon Energy Storage Textiles [J]. *ACS nano*, 2014, 8(3): 2 456 – 2 466.
- [73] Cheng Huhu, Liu Jia, Zhao Yang, *et al.* Graphene Fibers with Predetermined Deformation as Moisture-Triggered Actuators and Robots [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(40): 10 482 – 10 486.
- [74] Cheng Huhu, Hu Yue, Zhao Fei, *et al.* Moisture-Activated Torsional Graphene-Fiber Motor [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(18): 2 909 – 2 913.