

特约专栏

石墨烯复合纤维材料研究进展

张媛媛, 程群峰

(北京航空航天大学化学学院 仿生智能界面科学与技术教育部重点实验室 北京生物医学工程
高精尖创新中心, 北京 100191)

摘要: 石墨烯具有优越的力学、电学、热学等性能。石墨烯纳米片组装成石墨烯纤维, 将石墨烯优异的性能应用到先进的宏观材料中, 石墨烯纤维可用于组装柔性电极、导电织物等智能器件。不同的制备方法赋予石墨烯纤维不同的功能化性能, 比如高温石墨化处理会大大减少纤维的缺陷, 从而获得很高的力学性能; 通过掺杂不同元素, 可以使石墨烯纤维具有非常好的导电性和导热性; 通过界面协同作用增强石墨烯片层间的界面强度, 使石墨烯纤维在提高力学性能的同时, 保证较高的导电性; 限域水热法制备, 可以通过控制玻璃毛细管的形状来获得不同宏观形状的石墨烯纤维。综述了石墨烯纤维研究的最新进展, 主要关注不同的制备方法以及后处理过程对石墨烯纤维的力学性能、电学性能以及功能化应用的影响。

关键词: 石墨烯; 纳米复合纤维; 仿生构筑方法; 力学性能; 电学性能

中图分类号: TQ342+.74 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)01-0049-09

Progress in Research of Graphene Nanocomposite Fibers

ZHANG Yuanyuan, CHENG Qunfeng

(Key Laboratory of Bio-inspired Smart Interfacial Science and Technology of Ministry of Education, School of Chemistry, Beijing Advanced Innovation Center for Biomedical Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: Graphene has superior mechanical, electrical and thermal properties. Graphene fiber (GF) is an ideal bridge for integrating the excellent properties of graphene nanosheets into advanced, macroscopic, and functional materials for applications. Different fabrication techniques endow GF with different functional applications. For example, high temperature graphitization will greatly reduce the defects of fibers in all scales and achieve high mechanical properties. Through doping with different elements, the electrical conductivity and thermal conductivity of graphene fibers are dramatically enhanced. The synergistic interfacial interaction of graphene sheets could endow the graphene fibers with excellent mechanical properties and electrical conductivity at the same time. The GF fabricated through dimensionally confined hydrothermal strategy could be modified to different macroscopic shapes by controlling the shape of the glass capillary. This paper summarizes the significant advances in GFs, including the different preparation and the post-treating processes.

Key words: graphene; nanocomposite fiber; bio-inspired fabrication process; mechanical properties; electrical properties

1 前言

石墨烯复合纤维材料作为一种非常理想的“桥梁”材料, 把石墨烯纳米片优异的力学性能和电学性能结合起来, 应用于先进的智能器件中, 尤其是柔性的能量存储器件和智能材料。2011年, Gao的研究团队最先提出石墨烯纤维(graphene fiber, GF)的概念, 他们通过溶液

湿纺的方法, 将石墨烯纳米片组装成宏观的石墨烯纤维材料^[1]。研究人员主要通过以下3个方面来提高石墨烯纤维力学性能:

(1) 选择不同的制备方法。Qu课题组采用“限域水热法”^[2], 通过改变玻璃毛细管的形状来控制石墨烯纤维的形貌。这种方法得到的石墨烯纤维的力学拉伸强度达到420 MPa。Li团队发明了一种“程序书写”的制备方法^[3], 制备的石墨烯纤维力学拉伸强度为365 MPa。Terrones团队把石墨烯薄膜通过加捻的方式制备成石墨烯纤维^[4], 力学拉伸强度只有39 MPa, 进一步在2800 °C退火处理之后, 纤维的导电率高达416 S/cm。

(2) 调控界面。Gao团队在石墨烯纤维的纳米片层中

收稿日期: 2018-07-27 修回日期: 2018-10-25

第一作者: 张媛媛, 女, 1990年生, 博士后

通讯作者: 程群峰, 男, 1981年生, 教授, 博士生导师, Email:
cheng@buaa.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2019.01.06

引入离子键来提高界面相互作用^[5], 从而使石墨烯纤维的力学拉伸强度和韧性分别提高到 502 MPa 和 17 MJ/m³。

(3) 引入增强的聚合物。Wallace 团队在石墨烯纤维中加入壳聚糖^[6], 得到力学拉伸强度高达 442 MPa 的石墨烯复合纤维。还有很多聚合物, 包括聚丙烯腈 (polyacrylonitrile, PAN)^[7] 和聚甲基丙烯酸缩水甘油酯 (polyglycidyl methacrylate, polyGMA)^[8], 也都被用于增强石墨烯纤维的性能。

传统溶液湿纺法制备的石墨烯纤维, 由于氧化石墨烯片层间的相互作用较弱, 导致石墨烯纤维力学强度较低。通过石墨化等高温方法处理过的石墨烯纤维的力学强度大大提高, 但其韧性下降导致纤维非常脆, 并且高温过程会使很多组分降解, 限制了石墨烯纤维的功能化应用。本文综述了各类石墨烯纤维的制备方法, 以及不同的后处理方法对石墨烯纤维力学性能及电学性能的影响。

2 石墨烯纤维的制备

2.1 液晶相溶液湿法纺丝

经研究发现, 水溶性较好的氧化石墨烯可以形成液晶相, 用于制备宏观的石墨烯纤维。在石墨烯溶液浓度足够高的条件下, 液晶型的结构使其可以在特定的凝固浴中凝结成型。如图 1A₁ 所示, Xu 等研究人员用注射泵将一定浓度的氧化石墨烯水溶液注射到旋转的凝固浴中

(凝固浴为 5% (质量分数) 的氢氧化钠/甲醇溶液), 首次得到结构规整均匀的氧化石墨烯纤维^[1]。通过溶液湿纺法可以实现氧化石墨烯纤维的连续制备, 得到的纤维表面有很多褶皱, 这些褶皱可以提高纤维的韧性。该纤维可以任意打结, 也可以和其他纤维材料做成编织物。

在此溶液湿纺的基础上, Xu 等将湿法纺丝的凝固浴换成液氮^[9] (如图 1A₂ 所示), 制备出具有规整排列孔隙的轻质高强导电石墨烯气凝胶纤维。石墨烯片层规整的排列, 使多孔的石墨烯纤维具有很高的比强度 (188 kN · m/kg), 并且这种多孔的“圆柱体”的压缩模量高达 3 MPa。保持凝固浴不变, Zhao 等改进了溶液湿纺法的注射装置, 发明了一种“双毛细管同轴”的纺丝方法 (如图 1A₃ 所示), 可以纺出形貌可控的中空石墨烯纤维^[10]。

2.2 可控限域水热法

水热法可以使随机分散的石墨烯纳米片组装成三维交联多孔网络结构, Dong 等研究人员以此为理论基础, 提出了一种简单的制备石墨烯纤维的方法——限域水热法^[2]。将 8 mg/mL 的氧化石墨烯水溶液注入直径为 0.4 mm 的玻璃毛细管中, 将毛细管的两端密封, 在 230 °C 中处理 2 h, 最终得到和玻璃毛细管形状一致的石墨烯纤维。该石墨烯纤维具有很高的柔韧性, 可以通过弯折将其设计成不同的形状, 比如简单的圆形、三角形、四边形和四面体, 以及具有较强弹性的石墨烯弹簧 (图 1B)。

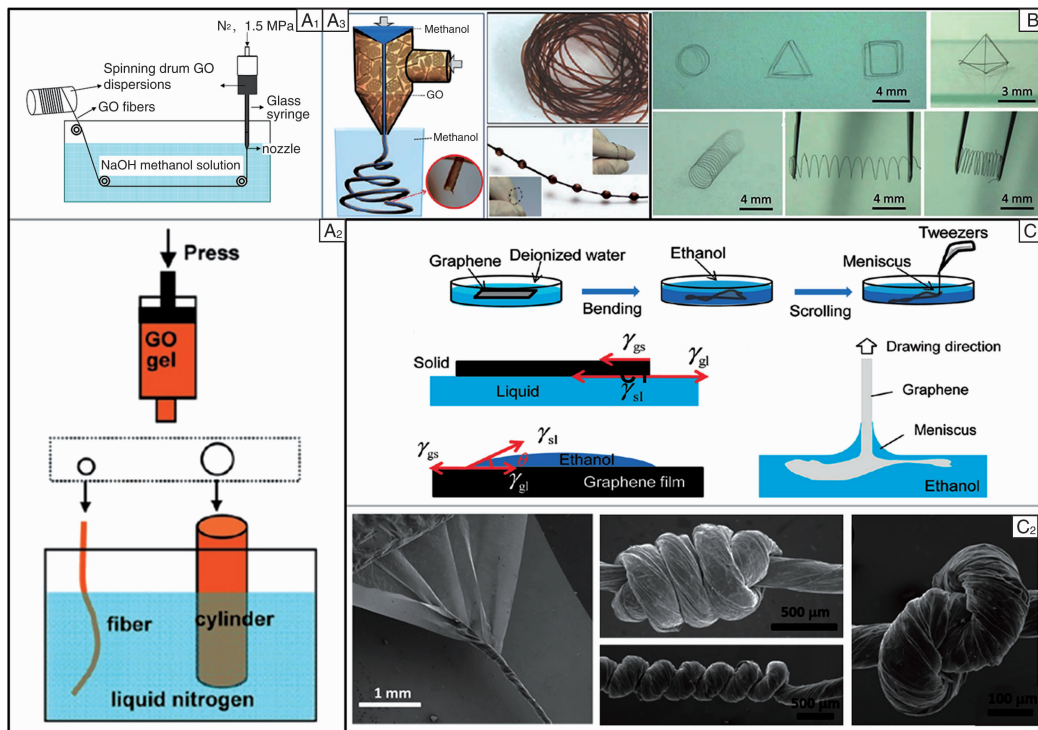


图 1 石墨烯纤维的不同制备工艺: (A₁~A₃) 溶液湿纺法^[1, 9, 10], (B) 限域水热法^[2], (C₁, C₂) 膜辅助组装^[11, 4]

Fig. 1 Different fabrication methods for graphene fiber: (A₁~A₃) wet-spinning^[1, 9, 10], (B) dimensionally confined hydrothermal strategy^[2], (C₁, C₂) film assisted assembly^[11, 4]

2.3 膜辅助组装

石墨烯薄膜的制备技术相对成熟，可以先制备出石墨烯薄膜，再将其组装成石墨烯纤维。Li 课题组通过化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 的方法制备了单层石墨烯膜^[11]，如图 1C₁ 所示，刻蚀掉基底之后的自支撑石墨烯薄膜浮在水的表面，将石墨烯薄膜转移到乙醇中时，薄膜的边缘会形成卷曲，而不能保持其平面的形状。所以，卷曲的石墨烯薄膜会在有机溶剂中沉降，用镊子将石墨烯薄膜从乙醇中取出，在溶剂挥发后，石墨烯薄膜会收缩成为纤维的形状。通过选择不同的有机溶剂，控制不同蒸发速度下的表面张力，可以得到不同形貌和孔结构的石墨烯纤维。

Cruz-Silva 研究团队报道了一种新的组装石墨烯纤维的方法^[4]，先用“刮棒涂层”的方法，制备出大面积的具有良好力学性能的石墨烯薄膜，干燥进行加捻，即得到石墨烯纤维 (图 1C₂)。这种方法制备的石墨烯纤维在断裂过程中具有很高的断裂伸长率 (高达 76%)、韧性 (17 J/m³) 和优异的宏观特性，比如规整的圆形截面、光滑的表面，并且可以任意打结。经过热还原处理之后，该石墨烯纤维在室温下的导电率高达 416 S/cm。

3 功能化后处理方法

3.1 溶液湿纺-高温石墨化和掺杂处理

石墨烯纤维的力学性能和石墨烯纳米片还存在着巨大的差距，这个差距主要是源于宏观石墨烯纤维在不同尺度上的缺陷。这些缺陷主要包括：① 单片石墨烯纳米片上的原子缺陷；② 纳米级的边界和空洞；③ 微米和宏观尺度上芯鞘结构的不规整和表面褶皱结构的随机排列。在碳纤维工业中，缺陷控制是一个很重要的环节。受此启发，Xu 等研究人员采用了一种工业级的全尺度协同缺陷控制的方法来减少石墨烯纤维中各个尺度的缺陷 (图 2A₁)^[12]。如图 2A₂ 所示，改性的石墨烯纤维在各个尺度上的缺陷得到了控制，纤维的结构有很大的优化，性能最好的石墨烯纤维具有致密的无空隙的截面结构、光滑的表面、高度规整排列的褶皱和无原子缺陷的高结晶度的石墨烯片层。优异的结构带来优异的力学性能，改性的石墨烯纤维的力学拉伸强度 (图 2A₃) 和导电率 (图 2A₄) 都有数量级的提升，分别达到 1.7 GPa 和 0.8×10^6 S/m。Xin 的研究团队报道了一种研究方法，大尺寸石墨烯片形成高度规整排列的骨架结构，在骨架的微孔隙中填充小尺寸的石墨烯片^[13] (图 2B₁)，高温处理之后，两种尺寸的石墨烯片形成互锁结构，纤维的结构规整、排列紧密，如图 2B₂ 所示。该纤维在高温处

理的过程中形成亚微米的晶界，使纤维具有很高的导热性 (1290 W/(m · K)) 和力学拉伸强度 (1080 MPa) (图 2B₃)。

为了提高石墨烯纤维的导电性和导热性，科研工作者们采用了元素掺杂的方法。Liu 等发明了一种“两空间蒸汽传输”的装置^[14]，如图 2C₁ 所示。实验采用的基体是经过 3000 °C 的高温石墨化处理之后的石墨烯纤维。选用 K、FeCl₃ 和 Br₂ 作为渗染剂，纤维的导电率大幅度提高 (图 2C₂)。将渗染剂和纤维基体放置于“两空间蒸汽传输”装置的两端，抽真空并密封。在梯度加热的过程中，渗染剂在温度较低的一端升华，并扩散到温度较高的一端，即发生掺杂反应，图 2C₃ 为掺杂反应发生前后的石墨烯纳米片结构的示意图。掺杂后的纤维表面褶皱沿着纤维规整排列，如图 2C₄ 所示。在提高石墨烯纤维导热性的探索中，Ma 等研究人员发现，石墨烯纤维中掺杂 Br 元素可以有效地增加其导电性，并且降低导热性，从而实现其在隔热材料方面的应用^[15]。掺杂后的石墨烯纤维依然保持湿纺纤维紧密排列的形貌特征 (图 2D₁)，由于缺陷的增加，元素掺杂可以提高声子的传导，从而使导热性大大降低，同时由于费米能级的降低，纤维的导电性能也进一步提高，如图 2D₂ 所示。

3.2 溶液湿纺-超临界干燥

气凝胶具有内部互锁的三维多孔结构，其独特的毛细力可以吸附其他组分，从而使复合纤维形成一个新的交联体系，从而实现不同的功能化的响应。Li 课题组报道了一项新的研究^[16]，他们首先通过溶液湿纺的工艺，将氧化石墨烯液晶纺入凝固浴中，经化学还原-超临界干燥等技术得到规整、连续、多孔的石墨烯气凝胶纤维，然后通过浸渍填充，将有机相变材料 (如石蜡、聚乙二醇、高级脂肪酸等) 引入到气凝胶纤维的多孔网络结构中，得到石墨烯气凝胶相变复合纤维，最后通过在复合纤维上包裹氟碳疏水涂层 (图 3A)，获得具有自清洁功能和多重刺激响应性的柔性智能石墨烯气凝胶纤维。图 3B₂~3B₆ 是石墨烯复合气凝胶纤维的形貌，可以看到，石墨烯纳米片排列规整，聚乙二醇 (polyethylene glycol, PEG) 填充到石墨烯片的空隙中，在石墨烯复合气凝胶纤维的截面上也可以看到少量的单独的石墨烯片，表明石墨烯片和 PEG 之间具有较强的相互作用。这种新型的智能纤维具有可调的相变焓值 (0~186 J/g)、优异的力学性能和电学性能 (图 3C)、自清洁及基于多重刺激响应 (光、电、温度) 的热能转换与存储和释放功能 (图 3D₁~3D₄)，并且纤维可被加捻、编织。

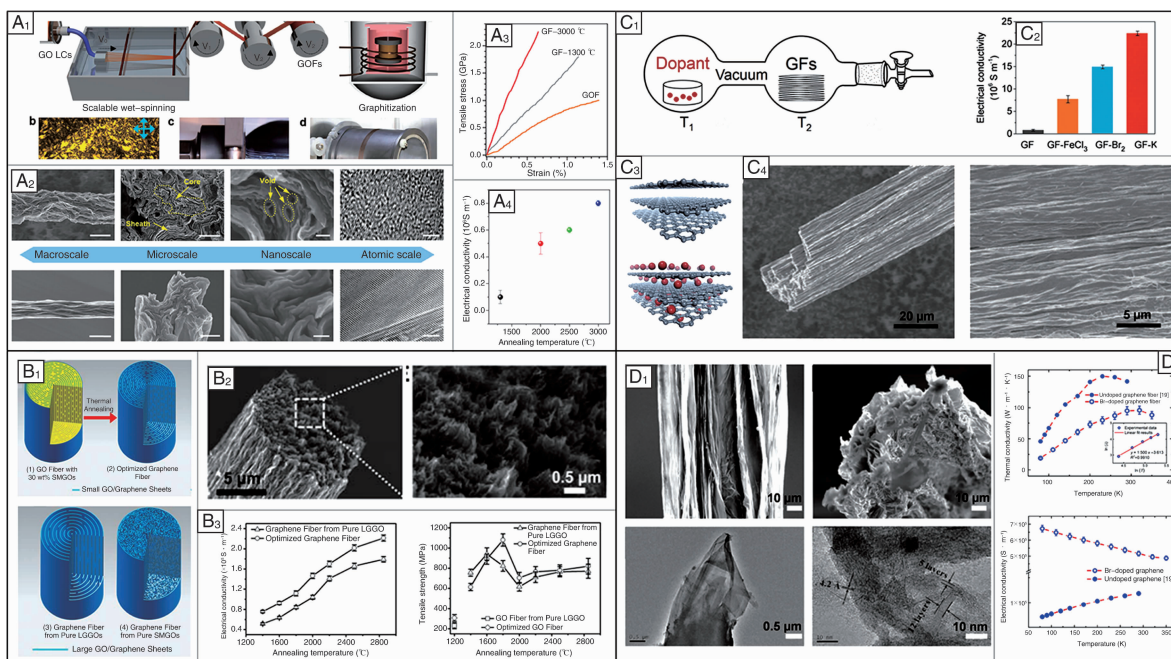


图 2 高温石墨化和掺杂处理溶液湿纺法的石墨烯纤维及其性能: (A₁) 两步得到低缺陷石墨烯纤维: 持续拉伸溶液湿纺法制备的氧化石墨烯纤维, 接着在 3000 °C 石墨化处理后, 得到的石墨烯纤维^[12]; (A₂) 石墨烯纤维多尺度缺陷控制过程中的各个尺度下纤维形貌和对应的缺陷“检查”; (A₃, A₄) 单根石墨烯纤维的力学拉伸曲线和导电性; (B₁) 氧化石墨烯纤维和石墨烯纤维“插层结构”示意图^[13]; (B₂) 石墨烯纤维内部形貌的扫描电镜照片; (B₃) 石墨烯纤维的电学和力学性能曲线; (C₁) “两空间蒸汽传输”装置示意图; (C₂) 纤维的电学性能曲线; (C₃) 石墨烯纤维掺杂过程的示意图, 红色的圆球代表不同的掺杂分子; (C₄) 石墨烯纤维不同尺度下形貌的扫描电镜照片^[14]; (D₁) 掺 Br 的石墨烯纤维形貌的扫描电镜照片和透射电镜照片^[15]; (D₂) 掺 Br 的石墨烯纤维导电性和导热性随处理温度变化的曲线

Fig. 2 High temperature graphitization and doping strategy of wet-spun graphene fibers: (A₁) schematic illustration of wet-spinning of graphene oxide fibers (GOFs) with continuous stretching, followed by graphitization up to 3000 °C to transform GOFs into GFs^[12]; (A₂) experimental inspections of control GFs with multiscale defects; (A₃, A₄) typical tensile stress curves and electrical conductivity of single graphene fiber; (B₁) schematics of the “intercalated” structure of the GOFs and GFs^[13]; (B₂) SEM images showing morphology and inner structure of the graphene fibers; (B₃) electrical and mechanical properties of graphene fibers; (C₁) schematic diagram of the preparation of chemically doped GFs via a two-zone vapor transport method; (C₂) electrical properties of fibers; (C₃) schematic illustration of the basic unit in the GF doped by dopants, the red dots indicated the dopant molecules; (C₄) SEM images of the GF under different magnifications^[14]; (D₁) SEM and TEM images of the morphology of the Br-doped graphene fibers^[15]; (D₂) temperature-dependent thermal conductivity and electrical conductivity of the graphene fibers

3.3 限域水热-引入其他结构

Ma 等制备了一种碳包裹的石墨烯纤维 (carbon-capped reduced graphene oxide, RGO@C), 这种复合纤维具有优异的力学性能和导电性^[17]。首先通过限域水热法制备出聚多巴胺 (polydopamine, PDA) 包覆的氧化石墨烯纤维, 经过高温热解反应, 使 PDA 分子嵌入到石墨化的层状结构中 (图 4A₁)。RGO@C 纤维的表面形貌如图 4A₂ 所示, 复合纤维具有规整的紧密排列的层状微结构。石墨烯复合纤维 RGO@C 具有很高的力学性能, 拉伸强度和韧性分别达到 724 MPa 和 9 MJ/m³, 导电性高达 6.6×10^4 S/m, 实验还研究了退火温度对纤维力学强度和导电性的影响, 如图 4A₃ 所示。此外, Sheng 等利用石墨烯纳米带和石墨烯纳米片产生的交联作用来

提高石墨烯纤维的力学性能, 尤其是韧性^[18]。制备过程如图 4B₁ 所示, 首先将氧化石墨烯分散液通过喷雾的方式喷到液氮中, 将所得的石墨烯“冰晶”融化即得到石墨烯纳米带分散液。将石墨烯带分散液和石墨烯溶液以合适的浓度混合, 注入玻璃毛细管中经水热法制备成石墨烯纤维。复合纤维中, 石墨烯纳米带嵌入到石墨烯纳米片的骨架中 (图 4B₂)。图 4B₃ 为石墨烯纤维的表面形貌扫描电镜照片, 可以看到纤维表面扭曲褶皱的结构, 这种结构主要源于石墨烯纳米带的嵌入。石墨烯纳米片-纳米带复合纤维 (graphene nanosheets-interconnected graphene ribbons fiber, GN-IGR fiber) 和石墨烯纳米片纤维 (GN fiber) 以及石墨烯纳米带纤维 (IGR fiber) 相比, 力学性能有了很大的提高, 特别是断裂韧性 (图 4B₄)。

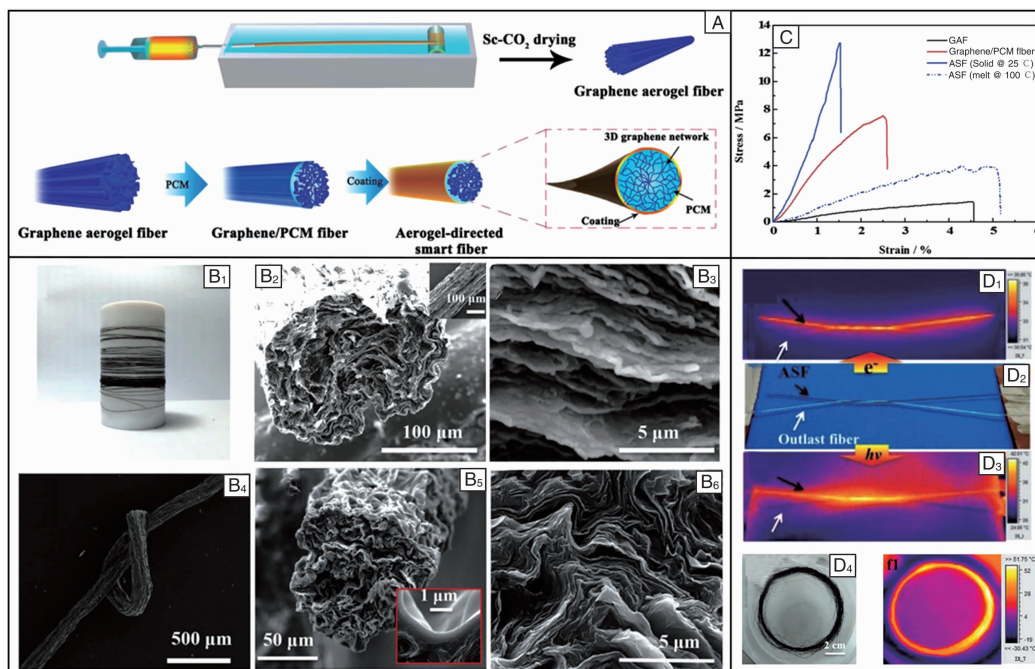


图 3 超临界干燥法处理溶液湿纺法制备的石墨烯纤维^[16]；(A) 石墨烯气凝胶相变复合纤维的制备过程；石墨烯气凝胶相变复合纤维照片(B₁)和组织形貌(B₂~B₆)；(C) 复合纤维的力学拉伸曲线；(D₁~D₆) 复合纤维的智能化响应展示

Fig. 3 Wet-spun graphene fiber treated by supercritical fluid drying^[16]；(A) process schematic of the composite fiber of graphene aerogel fiber and phase change materials (PCM)；photo (B₁) and microstructure (B₂~B₆) of the composite fiber；(C) tensile stress-strain curves of the composite fiber；(D₁~D₆) the intellectualized response of the smart composite fiber

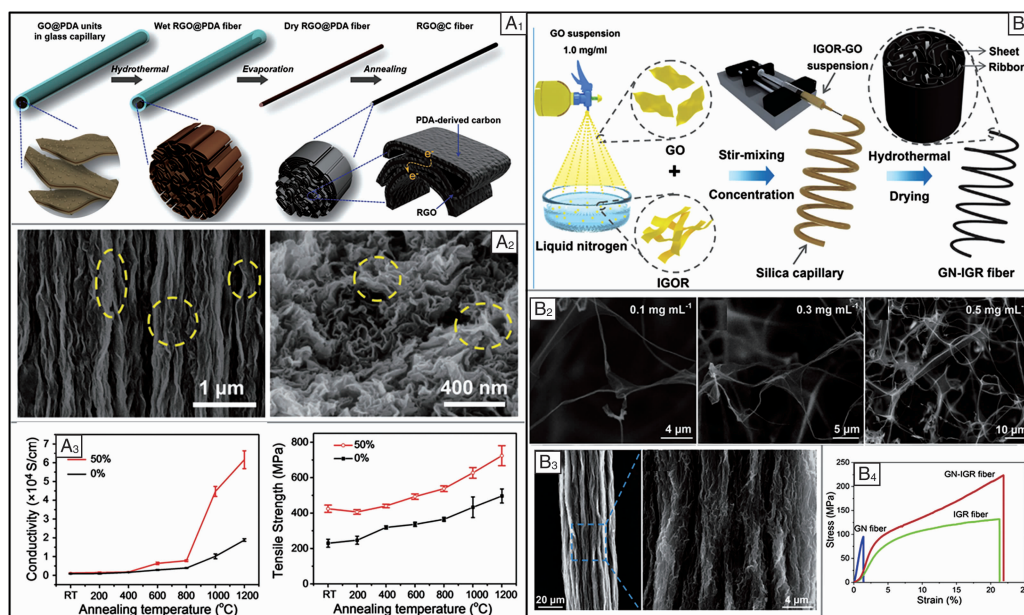


图 4 限域水热法制备石墨烯纤维时，引入其他组分：(A₁) RGO@C 纤维的制备过程示意图^[17]；(A₂) RGO@C 纤维表面和截面形貌的扫描电镜照片；(A₃) 力学性能和导电性随退火处理温度的变化曲线。(B₁) GN-IGR 纤维的制备过程示意图^[18]；(B₂) 氧化石墨烯的“纳米卷”结构的扫描电镜照片；(B₃) GN-IGR 纤维形貌的扫描电镜照片；(B₄) GN 纤维、IGR 纤维和 GN-IGR 纤维力学拉伸曲线的对比

Fig. 4 Introducing other component in dimensionally confined hydrothermal strategy：(A₁) fabrication of the RGO@C fibers^[17]；(A₂) SEM image of the surface and cross-section of RGO@C fiber；(A₃) comparison diagram with respect to mechanical properties and electrical conductivity of fibers annealed at various annealing temperatures. (B₁) graphical illustration for the formation process of graphene sheet/ribbon hybrid fibers^[18]；(B₂) SEM images of GO nanoscrolls；(B₃) SEM images of the GN-IGR fiber；(B₄) representative stress-strain curves of the GN fiber, IGR fiber and GN-IGR fiber

4 界面增强

天然鲍鱼壳中, 碳酸钙片层与有机组分之间存在着很薄的界面层, 有丰富的多级次界面相互作用, 如氢键、共价键、离子键等。天然鲍鱼壳以其丰富的界面相互作用而拥有优异的力学性能。程群峰课题组受天然鲍鱼壳的启发, 提出了将丰富的界面相互作用引入到氧化石墨烯纳米片中, 通过精确的界面设计提高石墨烯复合纤维力学性能的策略。

4.1 氢键界面相互作用

氢键是指电负性较大的 N, O, F 等原子与氢原子之间的相互作用。氧化石墨烯片具有大量的含氧官能团(羟基、羧基、环氧等), 所以氢键普遍存在于石墨烯复合材料中。Hu 等将一种超支化聚缩水甘油醚(hyperbranched polyglycerol, HPG)加入到石墨烯溶液中, 通过溶液湿纺的方法制备石墨烯复合纤维^[19], 纤维结构如图 5A₁所示。HPG 分子和氧化石墨烯表面的含氧官能团产生氢键作用, 复合纤维的截面形貌(图 5A₂和 5A₃)显示出紧实排列的结

构, 是优异力学性能的基础, 通过戊二醛(glutaraldehyde, GA)处理过的复合纤维的拉伸强度高达 652 MPa(图 5A₄)。海藻酸钠(sodium alginate, SA)是一种富含大量含氧官能团的钠盐, 其水溶液具有一定的粘度, 和 GO 可以形成均匀的液晶溶液, GO 表面的含氧官能团与 SA 形成氢键作用(图 5B₁), 其高粘度有利于溶液湿纺法制备纤维, 其截面形貌如图 5B₂和 5B₃所示^[20]。SA 和 GO 形成的氢键网络使复合纤维获得很高的力学性能, 拉伸强度高达 652 MPa(如图 5B₄)。另外, 聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)也能和 GO 形成丰富的氢键, Kou 等研究人员将 PVA 和化学法还原的氧化石墨烯(chemically reduced graphene, CRG)制备成水溶性的 CRG@PVA 基元材料, 然后通过溶液湿纺的方法组装成 CRG@PVA 纤维^[21], 构成纤维的基元材料氧化石墨烯片层间的相互作用如图 5C₁所示。复合纤维截面具有明显的层状结构(图 5C₂和 5C₃), 和纯的 PVA 纤维相比, 复合纤维的力学强度提高了 95%, 从 86 MPa 提高到了 161 MPa, 如图 5C₄所示。

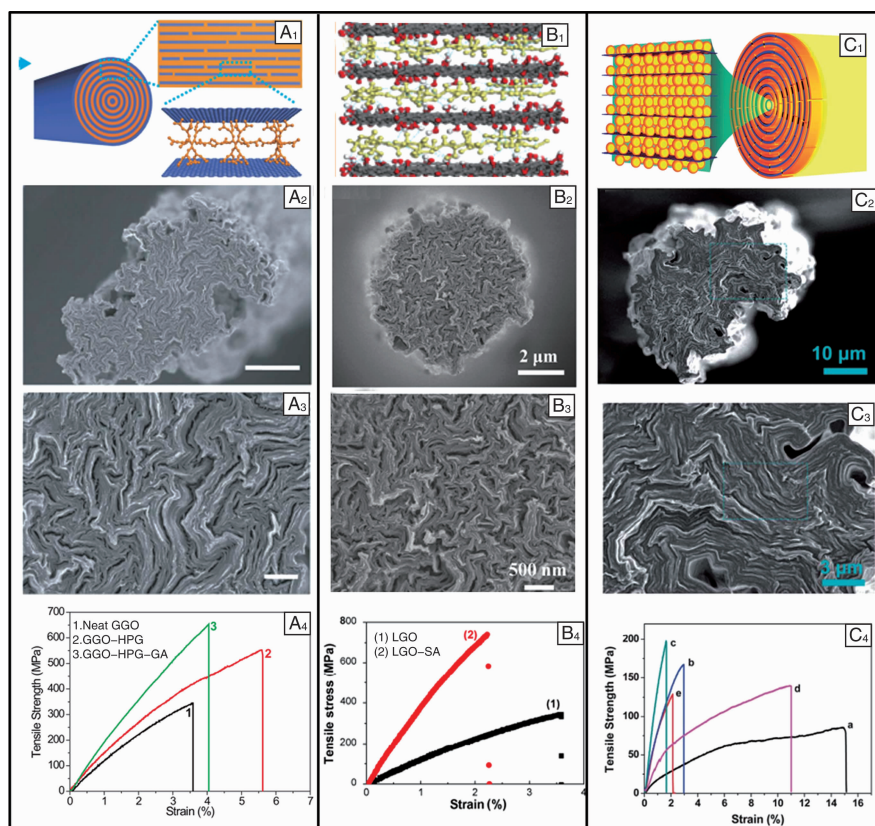


图 5 利用界面相互作用——氢键作用, 提高石墨烯复合纤维拉伸强度: (A₁) GGO-HPG-GA 纤维的界面作用^[19]; (A₂, A₃) 复合纤维截面形貌和(A₄) 拉伸曲线。(B₁) LGO-SA 纤维界面作用^[20]; (B₂, B₃) 复合纤维截面形貌和(B₄) 拉伸曲线。(C₁) GO-PVA 纤维的界面作用^[21]; (C₂, C₃) 复合纤维截面形貌和(C₄) 拉伸曲线

Fig. 5 Increasing tensile strength of graphene fibers with interfacial interactions—hydrogen bonding: cartoon diagram of the interfacial interaction^[19] (A₁), SEM images (A₂, A₃) and typical stress-strain curves (A₄) of GO-HPG-GA fiber; cartoon diagram of the interfacial interaction^[20] (B₁), SEM images (B₂, B₃) and typical stress-strain curves (B₄) of GO-SA fiber; cartoon diagram of the interfacial interaction^[21] (C₁), SEM images (C₂, C₃) and typical stress-strain curves (C₄) of GO-PVA fiber (a: neat PVA fiber, b: CRG@PVA fiber, c: CRG@PVA fiber soaked in PVA aqueous solution for 24 hours, d: CRG@PVA fiber immersed in water for a month, and e: GO@PVA fiber)

4.2 离子键界面相互作用

自然界很多生物，利用微量的金属离子会与自身蛋白质形成螯合结构，来提高自身的力学性能，特别是刚度和硬度。如二价的 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} ，三价的 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 以及四价的 Ti^{4+} 等，常常在昆虫的角质层或者其他生物体中被发现，来增强它的力学性能，起到保护和支撑的作用。GO 纳米片表面丰富的含氧官能团非常有利于同金属离子产生配位交联，从而提升石墨烯复合材料的力学性能。Xu 等研究人员在溶液湿纺的过程中将 Ca^{2+} 加入到大片 GO 组装成的石墨烯纤维中^[5] (图 6A₁)，纤维的形貌如图 6A₂ 和 6A₃ 所示， Ca^{2+} 均匀地分散在 GO 片层中，形成很强的离子键，还原后纤维的拉伸强度高达 501.5 MPa (图 6A₄)，导电性也提高到了 410 S/cm。另外，带正电的聚合物壳聚糖 (chitosan, CS) 也可以和 GO 片层形成离子键作用，Jalili 等将溶液湿纺法的凝固浴换成 CS 溶液^[6] (图 6B₁)，可以得到紧实的石墨烯复合

纤维，如图 6B₂ 和 6B₃ 所示，CS 分子并没有进入到纤维的内部，而仅仅在纤维的表面形成离子键的作用，纤维的力学性能依然得到了很大的提升，拉伸强度高达 442 MPa (图 6B₄)。当凝固浴换成低浓度的十六烷基三甲基溴化铵 (hexadecyltrimethyl ammonium bromide, CTAB) 水溶液^[22] (图 6C₁)，GO 和 CTAB 之间形成离子键作用，GO-CTAB 复合纤维的形貌如图 6C₂ 和 6C₃ 所示，纤维的力学性能较纯 GO 纤维有了一定的提高，拉伸强度为 175 MPa。Cao 等研究人员利用离子键的交联作用，发明了一种程序化的“书写”装置 (图 6D₁)，将 GO 纺丝液直接纺入带有电荷的凝固浴中，例如含有 CTAB 或者其他金属离子的溶液。GO 纤维注入凝固浴，在溶液交换的过程中，纤维成型，因为离子键的交联作用，可以直接一步“书写”出不同的网状结构^[3]，如图 6D₂ 和 6D₃ 所示。“书写”出的单根石墨烯纤维还原后的导电性也很稳定，图 6D₄ 为弯曲-拉直循环过程中的导电性变化。

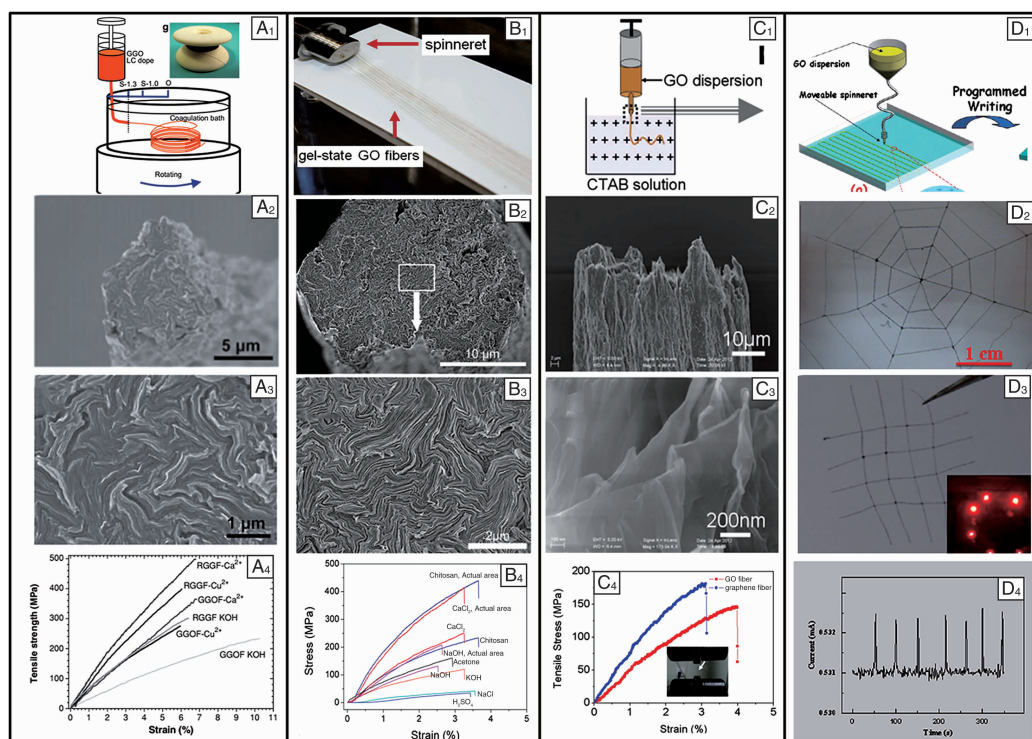


图 6 利用界面相互作用——离子键作用，提高石墨烯纤维拉伸强度：GO- Ca^{2+} 纤维的制备工艺^[5] (A₁)，纤维截面形貌 (A₂, A₃) 和拉伸曲线 (A₄)；GO-CS 纤维的制备工艺^[6] (B₁)，纤维截面形貌 (B₂, B₃) 和拉伸曲线 (B₄)；GO-CTAB 纤维的制备工艺^[22] (C₁)，纤维截面形貌 (C₂, C₃) 和拉伸曲线 (C₄)；程序化书写纤维的制备工艺^[3] (D₁)，(D₂) 蜘蛛网状的氧化石墨烯纤维网格结构；(D₃) 还原氧化石墨烯纤维网格，右下角内插图为还原氧化石墨烯纤维网格作为导电通路点亮 LED 灯泡；(D₄) 还原氧化石墨烯纤维弯曲状态下的电流脉冲

Fig. 6 Increasing tensile strength of graphene fibers with interfacial interactions—ionic bonding: fabrication process^[5] (A₁), SEM images (A₂, A₃) and typical stress-strain curves (A₄) of GO- Ca^{2+} fiber; fabrication process^[6] (B₁), SEM images (B₂, B₃) and typical stress-strain curves (B₄) of GO-CS fiber; fabrication process^[22] (C₁), SEM images (C₂, C₃) and typical stress-strain curves (C₄) of GO-CTAB fiber; programmable writing of GO fibers^[3] (D₁), the spider web-like GO fiber network (D₂), RGO fiber network (D₃), inset in (D₃) is the lighting of the LED bulb by using the RGO fiber network as the conducting channel, the current pulse of the RGO fiber under the bent status (D₄)

4.3 界面协同作用

在自然界中,材料中往往存在多种界面的协同作用,受此启发,研究人员将多种界面相互作用的协同效应引入到仿生材料制备的体系中,从而使仿生复合材料具有优异的力学性能。

Zhang 等研究人员通过向氧化石墨烯片层中引入离子键(Ca^{2+})和共价键(长链分子 10,12-二十五碳二炔-1-醇,10,12-pentacosadiyn-1-ol,PCDO)的协同作用(图 7A₁),来增强复合材料的力学和电学性能^[23]。制备的 RGO- Ca^{2+} -PCDO 纤维(形貌如图 7A₂和 7A₃所示)表现出非常优异的力学性能,拉伸强度为 843 MPa,韧性为 16 MJ/m³(图 7A₄),是截止本文投稿前文献报道的氧化石墨烯基纤维材料中拉伸强度最高的。并且,该石墨烯

复合纤维的电导率高达 292 S/cm,和纯 RGO 纤维的电导率相比有了明显的提升。传统溶液湿纺法制备的石墨烯纤维,由于氧化石墨烯片层间的相互作用较弱,导致石墨烯纤维力学强度较低。Zhang 等在前期工作的基础上,在室温下将离子键(Ca^{2+})和 π - π 相互作用 N-羧基琥珀酰亚胺酯(N-hydroxysuccinimide ester,PSE)-1-氨基芘(1aminopyrene,1-AP)引入到石墨烯片层间^[24](如图 7B₁),复合纤维形貌如图 7B₂和 7B₃所示, π - π 相互作用提高了石墨烯片层间的相互作用并且有利于电子的传导,使石墨烯复合纤维的力学性能(图 7B₄)和导电性能显著提高。在两种相互作用的协同增强下,石墨烯复合纤维可以在不同应力条件下承受 1000 次以上的拉伸循环,并且在循环过程之后保持很高的拉伸强度和导电性。

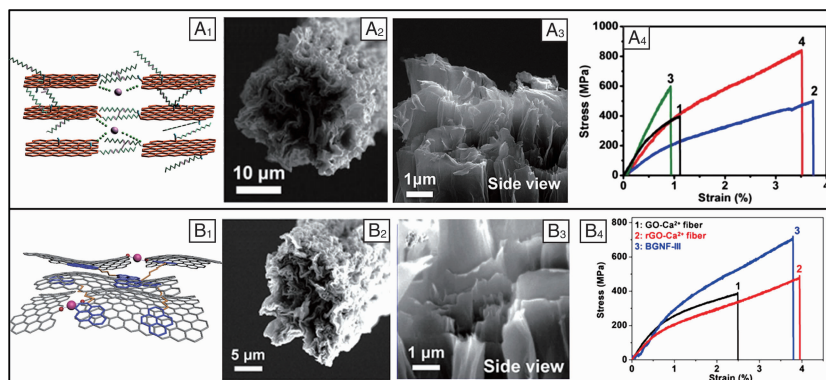


图 7 利用界面协同作用,提高石墨烯纤维拉伸强度: RGO-PCDO- Ca^{2+} 纤维的界面作用^[23](A₁),纤维截面形貌(A₂,A₃)和拉伸曲线(A₄); GO-PSEAP- Ca^{2+} 纤维的界面作用^[24](B₁),纤维截面形貌(B₂,B₃)和拉伸曲线(B₄)

Fig. 7 Increasing tensile strength of graphene fibers with synergistic interfacial interactions: cartoon diagram of the interfacial interaction^[23](A₁), SEM images (A₂, A₃) and typical stress-strain curves (A₄) of RGO-PCDO- Ca^{2+} fiber (1: GO- Ca^{2+} -II fiber, 2: RGO- Ca^{2+} -II fiber, 3: GO- Ca^{2+} -PCDO-II fiber, and 4: RGO- Ca^{2+} -PCDO-II fiber); cartoon diagram of the interfacial interaction^[24](B₁), SEM images (B₂, B₃) and typical stress-strain curves of GO-PSEAP- Ca^{2+} fiber (B₄)

5 结 语

高性能合成纤维材料是现代工业和生活中重要的组成部分。结构高度规整的碳纳米管材料已经被用于制备高性能的纤维材料,但仍存在很多技术瓶颈,如成本高、脆性高等问题。石墨烯,一种新兴的二维碳材料,因其突出的力学和电学性能,被不断用于制备先进的功能材料(尤其是纤维材料),以此实现石墨烯的实际应用。2011年,浙江大学高超等首次通过溶液湿纺法制备出石墨烯纤维,之后有大量的研究工作致力于提高石墨烯纤维的力学性能、电学性能并实现其功能化的应用。但是与碳纤维材料和碳纳米管基纤维相比,石墨烯纤维还有很大的研究空间。如何通过更有效的组装技术和如何对现有技术进行改进来得到高性能的石墨烯纤维

以及如何实现石墨烯纤维的功能化,是未来重要的研究方向。

参考文献 References

- [1] Xu Z, Gao C. *Nat Commun*[J], 2011, 2: 571.
- [2] Dong Z, Jiang C, Cheng H, et al. *Adv Mater*[J], 2012, 24(14): 1856-1861.
- [3] Cao J, Zhang Y, Men C, et al. *ACS Nano*[J], 2014, 8(5): 4325-4333.
- [4] Cruz-Silva R, Morelos-Gomez A, Kim H I, et al. *ACS Nano*[J], 2014, 8(6): 5959-5967.
- [5] Xu Z, Sun H, Zhao X, et al. *Adv Mater*[J], 2013, 25(2): 188-193.
- [6] Jalili R, Aboutalebi S H, Esrafilzadeh D, et al. *Adv Funct Mater*[J], 2013, 23(43): 5345-5354.
- [7] Liu Z, Xu Z, Hu X, et al. *Macromolecules*[J], 2013, 46(17): 6931-6941.

- [8] Zhao X, Xu Z, Zheng B, *et al.* *Sci Rep*[J], 2013, 3: 3164.
- [9] Xu Z, Zhang Y, Li P, *et al.* *ACS Nano*[J], 2012, 6(8): 7103-7113.
- [10] Zhao Y, Jiang C, Hu C, *et al.* *ACS Nano*[J], 2013, 7(3): 2406-2412.
- [11] Li X, Zhao T, Wang K, *et al.* *Langmuir*[J], 2011, 27(19): 12164-12171.
- [12] Xu Z, Liu Y, Zhao X, *et al.* *Adv Mater*[J], 2016, 28(30): 6449-6456.
- [13] Xin G, Yao T, Sun H, *et al.* *Science*[J], 2015, 349(6252): 1083-1087.
- [14] Liu Y, Xu Z, Zhan J, *et al.* *Adv Mater*[J], 2016, 28(36): 7941-7947.
- [15] Ma W, Liu Y, Yan S, *et al.* *Nano Research*[J], 2018, 11(2): 741-750.
- [16] Li G, Hong G, Dong D, *et al.* *Adv Mater*[J], 2018; e1801754.
- [17] Ma T, Gao H L, Cong H P, *et al.* *Adv Mater*[J], 2018; 30(15), e1706435.
- [18] Sheng L Z, Wei T, Liang Y, *et al.* *Carbon*[J], 2017, 120: 17-22.
- [19] Hu X, Xu Z, Liu Z, *et al.* *Sci Rep*[J], 2013(3): 2374.
- [20] Hu X, Rajendran S, Yao Y, *et al.* *Nano Research*[J], 2016, 9(3): 735-744.
- [21] Kou L, Gao C. *Nanoscale*[J], 2013, 5(10): 4370-4378.
- [22] Cong H P, Ren X C, Wang P, *et al.* *Sci Rep*[J], 2012, 2: 613.
- [23] Zhang Y, Li Y, Ming P, *et al.* *Adv Mater*[J], 2016, 28(14): 2834-2839.
- [24] Zhang Y, Peng J, Li M, *et al.* *ACS Nano*[J], 2018, 12(9): 8901-8908.

(编辑 惠 琼)