

多孔石墨烯制备及其纳米复合材料的研究进展

吴蓬勃¹ 王成君² 朱洪宇³ 孙寒雪^{3*}

(1.中化二建集团有限公司,太原 030021;2.西北民族大学化工学院,兰州 730030;

3.兰州理工大学石油化工学院,兰州 730050)

摘 要 多孔石墨烯是一种在石墨烯二维纳米基面上具有纳米孔隙或三维网络结构的多孔碳材料,不仅保留了石墨烯的本征性质,更赋予材料较大的可接触面积和丰富的孔隙结构,这些孔隙的存在有利于物质运输和筛分,使得石墨烯及其复合材料在纳米粒子负载、物质运输、吸附、分离等方面展示出广阔的应用前景。综述了多孔石墨烯的制备方法,包括活化法、冷冻干燥法、模板法和沉积法,以及多孔石墨烯在超级电容器、锂-氧电池、吸附、分离领域的应用现状,并展望了未来的发展方向。

关键词 石墨烯,多孔石墨烯,纳米复合材料,吸附分离

Review on the preparation of porous graphene and its nanocomposite

Wu Pengbo¹ Wang Chengjun² Zhu Hongyu³ Sun Hanxue³

(1.China Chemical Engineering Second Construction Corporation,Taiyuan 030021;

2.School of Chemical Technology,Northwest Minzu University,Lanzhou 730030;

3.College of Petrochemical Technology,Lanzhou University of Technology,Lanzhou 730050)

Abstract Porous graphene was a family of porous carbon with three-dimension network structures,which was prepared based on graphene with two-dimension structures.Porous graphene possesses some natural properties of graphene,and larger surface area as well as abundant pores.These nanopores facilitate transportation and separation of molecules,which makes the porous graphene and porous graphene based nanocomposites potential in nanoparticles loading,transportation,absorption and separation etc.The synthesis method of porous graphene including activation method,freeze-drying method,hard and soft template method,as well as deposition method were reviewed.Besides,the applications and outlook of porous graphene in supercapacitors,Li-O₂ cells,absorption and separation were introduced.

Key words graphene,porous graphene,nanocomposite material,adsorption and separation

2004 年,英国曼彻斯顿大学物理学家安德烈·盖姆和康斯坦丁·诺沃肖洛夫用微机械剥离法从石墨中成功分离出石墨烯^[1]。石墨烯使人类科技从硅时代一跃进入碳时代,其发现在材料发展史中具有里程碑的意义。石墨烯具有二维蜂窝状晶格结构,是构成其他维数碳材料(如富勒烯、碳纳米管)的基本单元。由于其优异的物理化学性质,石墨烯及其衍生物在能源、环境和医药等领域有广泛而重要的应用^[2]。多孔石墨烯是在石墨烯二维纳米结构的基础上制得的纳米孔道,不仅保留了石墨烯优异的物化性质,更赋予石墨烯较大的可接触面积和多样孔道,使得石墨烯材料在纳米粒子负载、物质运输和吸

附等领域展示了更广阔的应用前景^[3]。多孔石墨烯的制备和应用已成为石墨烯材料研究领域的一个重要方向。

1 多孔石墨烯的制备

从二维石墨烯到形貌、孔结构及比表面积可控的多孔石墨烯材料仍面临挑战。科研人员已开发出多种方法制备多孔石墨烯,其中活化法过程简单,制备的碳材料比表面积高等,广泛用于制备多孔石墨烯材料^[4-5],Li 等^[6]利用氢氧化钾(KOH)活化法制备的多孔石墨烯比表面积高达 3513 m²/g。Yuan 等^[7]结合自组装和二氧化碳(CO₂)活化法制备了石

基金项目:甘肃省自然科学基金项目(1610RJYA001)

作者简介:吴蓬勃(1982-),男,本科,高级工程师,主要从事化工设计和化工新材料的研发。

联系人:孙寒雪(1984-),女,博士,讲师,主要从事碳基多孔材料的研究。

烯三维网络。其他制备方法还包括模板法、冷冻干燥法、水热法和气相沉积法等。

1.1 冷冻干燥法

冷冻干燥法是一种硬模板法^[8],它利用冰晶升华的原理,首先将液体混合物充分冷冻,然后在高度真空条件下,将冷冻混合物中的水直接从冰固体状态升华为蒸汽,随着冰晶的升华,冰晶占位所形成的孔结构即被保留下来,是制备三维网络的有效方法。Estevez等^[9]采用两步法在全氟磺酸-聚四氟乙烯共聚物(Nafion)骨架上引入了负载于石墨烯表面的铂粒子。首先利用冷冻干燥的技术将全氟磺酸、氧化石墨烯和氯铂酸处理成多孔固体材料,再采用水合肼等还原剂同步将氧化石墨烯和氯铂酸还原成石墨烯和铂粒子。利用冷冻干燥的方法可以避免目标金属离子在后期还原过程分散不均匀的问题,而且能够在相互贯穿的三维网络中同步形成不同类型的纳米粒子。利用水热协同组装和冷冻干燥技术,Niu等^[10]以氧化石墨烯为基体材料,与金纳米粒子、二氧化钛、碳纳米管、聚苯胺和二氧化锰(MnO_2)等复合制备了7种不同尺寸、组成、形状和性质的多孔石墨烯纳米复合材料,在储能、环境治理和光催化等领域显示了巨大的应用前景。

1.2 硬模板法

硬模板法制备多孔石墨烯的步骤为:(1)以无机物为模板剂,通过浸渍法或化学气相沉积法(CVD)与氧化石墨烯或石墨烯进行复合;(2)对复合材料进行碳化处理;(3)去除模板剂,得到与模板剂尺寸类似的多孔石墨烯结构。金属氧化物^[11]、聚甲基丙烯酸甲酯微球^[12]等均可作为有效的硬模板剂来制备多孔石墨烯。Tang等^[13]以甲烷为气源,利用CVD法在纳米多孔氧化钙(CaO)表面制备石墨烯,在除去 CaO 后得到具有多层次孔结构的多孔石墨烯材料,比表面积达 $572\text{m}^2/\text{g}$,这种多层次孔结构有利用离子的快速运输,可作为有效的锂-硫电池阴极材料,电容量达到 357mAh/g 。Fan等^[14]通过石墨烯表面的碳原子与高锰酸钾(KMnO_4)在微波条件下的自反应, KMnO_4 被还原为二氧化锰(MnO_2),从而在石墨烯表面刻蚀出丰富的孔结构,比表面积达 $1374\text{m}^2/\text{g}$,是原料石墨烯的近5倍。

1.3 软模板法

在软模板法中,界面相互作用(如 π -共轭作用、静电作用等)是形成多孔石墨烯材料的重要影响因素。2014年,Huang等^[15]首次采用石墨烯表面 π -共轭作用和疏水性,以均三甲苯和十六烷为模板剂,

制备了多孔石墨烯。首先将模板剂与氯化氢(HCl)形成混合液,加入氧化石墨烯,抽滤后,将块样在氩气气氛下焙烧得到多孔石墨烯。均三甲苯的 π -共轭和疏水特性能够有效地与氧化石墨烯表面的芳香环通过 π - π 共轭作用和界面亲和力(均有一定的疏水性)进行结合,而氯化氢(HCl)的加入则克服了氧化石墨烯纳米片之间的静电引力,从而增强了其与模板剂之间的结合。该方法制备的多孔石墨烯具有贯穿的大孔结构,可作为锂-氧电池(Li-O_2)电极材料和油水分离吸附材料。Yang等^[16]以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板剂制备了“三明治”结构的石墨烯/硅纳米复合材料。CTAB与硅源(TEOS)以离子键形式结合,并通过非共价键固定到氧化石墨烯表面,热解和除去CTAB后,石墨烯/硅纳米复合材料呈现出二维、多孔结构。除小分子表面活性剂外,嵌段共聚物也可以用作软模板剂制备多孔石墨烯材料^[17],Wang等^[18]制备了孔径约 4.0nm 的介孔碳/石墨烯纳米复合材料。

1.4 沉积法

Zhou等^[19]以阳极氧化铝膜为模板剂,采用CVD法在氧化铝陶瓷基底上制备了多孔石墨烯,多孔石墨烯呈现出相互贯穿的大孔结构,复合材料具有极低电阻($<0.11\Omega$)和热导率($<8.28\text{W}/\text{m}\cdot^\circ\text{C}$)。Wang等^[20]采用电泳沉积法将石墨烯沉积在碳布上,研究发现,尺寸较大的石墨烯制备的复合物没有呈现出多孔结构,因此石墨烯片层尺寸对于制备多孔石墨烯的孔结构有很大影响。

2 多孔石墨烯及其纳米复合材料应用现状

2.1 电极材料

以多孔石墨烯或复合材料为电极材料,其高度联通的网络结构大大促进了离子的快速运输,从而使材料呈现出较高容量和功率特性^[21-23]。Tian等^[24]采用水热法将磷酸铁锂(LiFePO_4)纳米颗粒负载到多孔石墨烯气凝胶上,石墨烯三维网络结构为锂离子提供了丰富的孔道和高电极/电解液接触面积,进而缩短了锂离子扩散路径,使电解液更易渗透。与 LiFePO_4 纳米颗粒相比,负载型 LiFePO_4 呈现出更高的比容量和循环稳定性。Gao等^[25]以冷冻干燥法制备的多孔石墨烯为阴极材料,在超级电容器中显示出良好的倍率性能。Xiao等^[26]制备了一种由功能化多孔石墨烯纳米片组成的新型空气电极,作为 Li-O_2 电极材料,其电容量达到 15000mAh/g 。功能化多孔石墨烯为氧气分子的快

速扩散提供了大量的微孔通道,而相互贯穿的孔道则为 Li-O_2 反应提供了较多的活性位。此外,石墨烯表面缺陷和官能团有利于纳米粒子的形成,并防止电极中的气塞问题。Meng 等^[27]以碳酸钙为模板制备了多孔石墨烯膜(3D-RGO),3D-RGO 具有相互贯穿的多孔结构和柔软性,这种多孔结构有利于电解质离子在石墨烯表面的快速移动,从而显示出较好的充-放电倍率性能。电容去离子技术(CDI)是一种基于电化学双电层电容理论的电吸附脱盐技术,石墨烯因其较高的比表面积和良好的电导率,被认为是一种理想的 CDI 电极材料。Li 等^[28]采用氢氧化钾(KOH)活化法制备了比表面积高达 $3513\text{m}^2/\text{g}$ 的多孔石墨烯用作 CDI 电极材料,电吸附容量高达 $11.86\text{mg}/\text{g}$ 。

2.2 环境吸附材料

多孔石墨烯具有丰富的孔道结构,由于制备方法的差异,表面含有较多的缺陷,能够较容易引入不同功能团。多孔石墨烯及其复合材料在油/水分离、金属离子吸附和染料分子去除等方面均有诸多应用^[29]。Zhang 等^[30]结合表面活性剂和冷冻干燥技术,以肥皂泡为模板制备的多孔石墨烯海绵对水体中的油品具有优异的吸附能力。Ma 等^[31]以 CO_2 物理活化氧化石墨制备了孔体积为 $2.71\text{cm}^3/\text{g}$ 的多孔石墨烯,对水体中胆红素的吸附能力达到 $126\text{mg}/\text{g}$ 。

2.3 分离领域

通过模型建立和计算机模拟发现,多孔石墨烯对氢气(H_2)、氮气(N_2)和硫化氢(H_2S)等气体分子具有较高的渗透性和选择性,能够有效分离 H_2/CH_4 、 CO_2/N_2 和 $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$ ^[32-33]等混合气体。Jiang 等^[34]采用第一原理密度泛函理论计算了多孔石墨烯的渗透率和选择性,计算结果发现多孔石墨烯对 H_2/CH_4 的选择性高达 10^8 。Wu 等^[35]则采用分子动力学模拟了氟代多孔石墨烯膜对于 CO_2/N_2 的分离效果,并用第一性原理模拟了其分离过程,发现氟化后多孔石墨烯膜对于 N_2 分子的扩散能垒较低,使 N_2 分子更易通过。除用于分离气体外^[36],Surwade 等^[37]利用氧等离子体刻蚀技术在单层石墨烯表面刻蚀出微纳孔,这种单层多孔石墨烯膜能够使水分子透过,而截留钾离子、钠离子、锂离子和氯离子等,选择性接近 100%,且 40°C 条件下水通量高达 $10^6\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{s}$,比相同孔大小条件下模拟数值高一个数量级。

3 结语

多孔石墨烯作为石墨烯家族的重要成员,不仅具有石墨烯优异的物化性质,且结构中多样孔隙的存在使得多孔石墨烯材料呈现出较高的电子传导率、吸附速率和分离效率,在电子、储能、吸附分离和传感器等领域都有广泛的应用。然而,各种制备方法所获得的多孔石墨烯的孔结构不尽相同,如何对多孔石墨烯孔结构的进行精准调控还存在一些问题。此外,多孔石墨烯具有丰富的化学表面,如何利用其表面特性优化其电化学性能、吸附和分离性能等,还存在很大的发展空间。尽管多孔石墨烯及其复合材料在制备和应用上还存在一些问题,但从发展趋势看,多孔石墨烯将会成为碳材料领域的研究热点。随着对多孔石墨烯及其复合材料的深入研究和应用拓展,更加高效、简便的制备方法和新的应用领域也会逐渐被开发出来。

参考文献

- [1] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. Nat Mater, 2007, 6(3): 183-191.
- [2] Compton O C, Nguyen S T. Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials[J]. Small, 2010(6): 711-723.
- [3] Xiong Z Y, Liao C L, Han W H, et al. Mechanically tough large-area hierarchical porous graphene films for high-performance flexible supercapacitor applications[J]. Adv Mater, 2015, 27(30): 4469-4475.
- [4] Zhu Y W, Murali S, Stoller M D, et al. Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene[J]. Science, 2011, 332(6037): 1537-1541.
- [5] Xia K S, Li Q Y, Zheng L, et al. Controllable fabrication of 2D and 3D porous graphene architectures using identical thermally exfoliated graphene oxides as precursors and their application as supercapacitor electrodes[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2017, 237: 228-236.
- [6] Li Z, Song B, Wu Z K, et al. 3D porous graphene with ultra-high surface area for microscale capacitive deionization[J]. Nano Energy, 2015, 11: 711-718.
- [7] Yuan S, Kang S O, Park S, et al. CO_2 -activated, hierarchical trimodal porous graphene frameworks for ultrahigh and ultrafast capacitive behavior[J]. Nanoscale, 2014, 6(10): 5296-5302.
- [8] Kimmins S D, Cameron N R. Functional porous polymers by emulsion templating: recent advances[J]. Adv Funct Mater, 2011, 21(2): 211-225.
- [9] Estevez L, Kelarakis A, Gong Q M, et al. Multifunctional gra-

- phene/platinum/naion hybrids via ice templating[J]. J Am Chem Soc, 2011, 133(16): 6122-6125.
- [10] Niu Z Q, Liu L L, Zhang L, et al. A universal strategy to prepare functional porous graphene hybrid architectures[J]. Adv Mater, 2014, 26(22): 3681-3692.
- [11] Zhou D, Cui Y, Xiao P W, et al. A general and scalable synthesis approach to porous graphene[J]. Nat Commun, 2014, 5: 4716-4719.
- [12] Chen C M, Zhang Q, Huang C H, et al. Macroporous 'bubble' graphene film via template-directed ordered assembly for high rate supercapacitors[J]. Chem Commun, 2012, 48: 7149-7152.
- [13] Tang C, Li B Q, Zhang Q, et al. CaO-templated growth of hierarchical porous graphene for high-power lithium-sulfur battery applications[J]. Adv Funct Mater, 2016, 26(4): 577-585.
- [14] Fan Z J, Zhao Q K, Li T Y, et al. Easy synthesis of porous graphene nanosheets and their use in supercapacitors[J]. Carbon, 2012, 50: 1699-1712.
- [15] Huang X D, Sun B, Su D W, et al. Soft-template synthesis of 3D porous graphene foams with tunable architectures for lithium-O₂ batteries and oil adsorption applications[J]. J Mater Chem A, 2014, 2(21): 7973-7979.
- [16] Yang S B, Feng X L, Wang L, et al. Graphene-based nanosheets with a sandwich structure[J]. Angew Chem Int Ed, 2010, 49: 4795-4799.
- [17] Sun Y Q, Li C, Shi G Q. Nanoporous nitrogen doped carbon modified graphene as electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. J Mater Chem, 2012, 22: 12810-12816.
- [18] Wang L, Sun L, Tian C G, et al. A novel soft template strategy to fabricate mesoporous carbon/graphene composites as high-performance supercapacitor electrodes[J]. RSC Adv, 2012, 2(2): 8359-8367.
- [19] Zhou M, Lin T Q, Huang F Q, et al. Highly conductive porous graphene/ceramic composites for heat transfer and thermal energy storage[J]. Adv Funct Mater, 2013, 23(18): 2263-2269.
- [20] Wang S, Pei B, Zhao X, et al. Highly porous graphene on carbon cloth as advanced electrodes for flexible all-solid-state supercapacitors[J]. Nano Energy, 2013, 2(4): 530-536.
- [21] Chen K, Chen L, Chen Y, et al. Three-dimensional porous graphene-based composite materials: electrochemical synthesis and application[J]. J Mater Chem, 2012, 22: 20968-20976.
- [22] Sun B, Huang X, Chen S, et al. Porous graphene nanoarchitectures: an efficient catalyst for low chargeoverpotential, long life and high capacity lithium-oxygen batteries[J]. Nano Lett, 2014, 14(6): 3145-3152.
- [23] Han S, Wu D, Li S, et al. Porous graphene materials for advanced electrochemical energy storage and conversion devices[J]. Adv Mater, 2014, 26(6): 849-864.
- [24] Tian X, Zhou Y, Tu X, et al. Well-dispersed LiFePO₄ nanoparticles anchored on a three-dimensional graphene aerogel as high-performance positive electrode materials for lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2017, 340: 40-50.
- [25] Gao Z, Yang W, Wang J, et al. Flexible all-solid-state hierarchical NiCo₂O₄/porous graphene paper asymmetric supercapacitors with an exceptional combination of electrochemical properties[J]. Nano Energy, 2015, 13: 306-317.
- [26] Xiao J, Mei D, Li X, et al. Hierarchically porous graphene as a lithium air battery electrode[J]. Nano Lett, 2011, 11: 5071-5078.
- [27] Meng Y, Wang K, Zhang Y, et al. Hierarchical porous graphene/polyaniline composite film with superior rate performance for flexible supercapacitors[J]. Adv Mater, 2013, 25(48): 6985-6990.
- [28] Li Z, Song B, Wu Z, et al. 3D porous graphene with ultrahigh surface area for microscale capacitive deionization[J]. Nano Energy, 2015, 11: 711-718.
- [29] Niu Z, Liu L, Zhang L, Chen X. Porous graphene materials for Water Remediation[J]. Small, 2014, 10(17): 3434-3441.
- [30] Zhang R J, Cao Y C, Li P X, et al. Three-dimensional porous graphene sponges assembled with the combination of surfactant and freeze-drying[J]. Nano Res, 2014, 7(10): 1477-1487.
- [31] Ma C, Gao Q, Xia K, et al. Three-dimensionally porous graphene: a high-performance adsorbent for removal of albumin-bonded bilirubin[J]. Colloid Surfaces B, 2017, 149: 146-153.
- [32] Du H L, Li J Y, Zhang J, et al. Separation of hydrogen and nitrogen gases with porous graphene membrane[J]. J Phys Chem C, 2011, 115(47): 23261-23266.
- [33] Lei G P, Liu C, Xie H, et al. Separation of the hydrogen sulfide and methane mixture by the porous graphene membrane: effect of the charges[J]. Chem Phys Lett, 2014, 599: 127-132.
- [34] Jiang D E, Cooper V R, Dai S. Porous graphene as the ultimate membrane for gas separation[J]. Nano Lett, 2009, 9(12): 4019-4024.
- [35] Wu T T, Xue Q Z, Ling C C, et al. Fluorine-modified porous graphene as membrane for CO₂/N₂ separation: molecular dynamic and first-principles simulation[J]. J Phys Chem C, 2014, 118: 7369-7376.
- [36] Celebi K, Buchheim J, Wyss R M, et al. Ultimate permeation across atomically thin porous graphene[J]. Science, 2014, 344(6181): 289-292.
- [37] Surwade S P, Smirnov S N, Vlassiuk I V, et al. Water desalination using nanoporous single-layer graphene[J]. Nat Nanotechnol, 2015, 10: 459-464.

收稿日期: 2017-08-28

修稿日期: 2018-10-11