

· 综述 ·

石墨烯化聚合物的合成和应用*

宋 琪 李祥龙 郝 龙 智林杰**

(国家纳米科学中心 北京 100190)

摘 要 石墨烯是由纯粹的 sp^2 碳组成的二维蜂窝状结构,具有良好的导电导热性;聚合物是由某些小分子结构单元组成的链状或网状大分子,包含大量氢,氧,氮等杂原子或大量功能基团. 由于石墨烯具有超大比表面积和优异的电学性能,国内外学者投入了大量精力开发基于石墨烯的高性能储能器件,包括锂离子电池和超级电容器. 同时,由于微孔聚合物具有高度可控的结构和超大比表面积,这种新型的聚合物可望广泛应用于气体存储、催化及传感领域. 近年来,结构介于石墨烯和聚合物之间的一系列过渡型材料受到广泛关注,迅速成为能源等领域特别是储能领域的研究热点. 这类材料同时具有石墨烯单元结构和聚合物片段及功能. 但与传统的石墨烯/聚合物复合材料比较,这类材料中的石墨烯结构是由聚合物前驱体及聚合物本身在较高的温度下经过脱氢、重构、稠环化等苯环化学的成键反应逐渐长大而形成的;或者通过石墨烯的化学打孔、化学功能化、化学片段化逐渐形成的石墨烯与聚合物共存的独特结构. 这些形成的石墨烯单元被有机链或片段相互连接,形成各式各样的带有化学功能的多孔结构与网络结构,这种独特的结构同时拥有良好的电子传输通道和离子传输通道,是二者的有机结合体,在能源储存等领域表现出极大的应用潜力. 本文将这种具有独特结构的石墨烯片段与聚合物片段共同组成的结合体称之为石墨烯化聚合物(graphenel polymer),名称的准确与否还要聚合物界前辈与同仁一起决定. 本文结合本课题组这几年来在这一领域的工作思路以及其他的部分本领域同行报道的一些工作进展,集中讨论石墨烯化聚合物的合成方法及其在储能领域的潜在应用.

关键词 石墨烯, 聚合物, 石墨烯化聚合物, 自下而上, 自上而下

石墨烯是由 sp^2 杂化的单层碳原子紧密堆积而形成的二维蜂窝状碳纳米材料. 自 2004 年被发现以来,石墨烯就以其超高的电子迁移率,优异的机械性能,良好的导热性和巨大的比表面积等特点受到了学术界的广泛关注^[1,2]. 尤其随着锂离子电池和超级电容器等储能器件研究的快速发展^[3-13],石墨烯材料的电化学性能也越来越引起国内外学术界的高度重视^[14,15]. 值得注意的是,最初的石墨烯是以高定向石墨为原料,采用机械剥离法制备得到的. 这种方法得到的石墨烯结晶性好,缺陷少,但制备效率低,不适合石墨烯材料的大量制备. 而应用于储能器件中的石墨烯材料更多的是通过化学法制备得到的. 在这些化学方法中,最常用的方法是将天然石墨先经氧化剥离成氧化石墨烯,再经过化学过程或热处理过程将其还原为石墨烯^[16,17]. 化学法具有简单易操作、产量大、成本低

等特点,更有可能实现石墨烯材料的规模化制备. 然而,与机械剥离法不同的是,化学法制备的石墨烯往往具有大量的缺陷、孔洞、杂原子及各种官能团. 与此同时,以有机分子为前驱体,通过设计分子间的活性位点以及控制热化学交联反应的途径与程度也能得到具有石墨烯结构与功能特性的类石墨烯材料^[18,19]. 但是,从严格意义上来讲,这些化学法制备的石墨烯材料的结构与最早定义的石墨烯有很大的不同. 它们的结构中往往含有大量的石墨烯二维碳平面结构碎片,同时也含有类似于有机聚合物的连接单元以及大量的官能团等,并且往往是石墨烯结构碎片与有机片段相互交联组成的富碳网络结构. 将这一类材料笼统地称作功能化石墨烯,化学改性石墨烯,还原氧化石墨烯,甚至直接称作石墨烯都是不恰当的.

这类特殊的结构介于聚合物与石墨烯之间,

* 石墨烯/高分子复合材料专辑;2014-01-26 收稿,2014-03-14 修稿;国家重点基础研究发展计划(973 计划,项目号 2012CB933403)、国家自然科学基金(基金号 21173057, 21273054, 51302045)和北京市科学技术委员会石墨烯透明导电薄膜研制项目(项目号 Z121100006812003)资助.

** 通讯联系人, E-mail: zhilj@nanoctr.cn

结合了这两者的结构特点,其性能既不同于传统聚合物又不同于石墨烯,而是表现出石墨烯与聚合物的双重特性,我们称其为“石墨烯化聚合物”。在石墨烯化聚合物中,存在大量尺寸不一的石墨烯化微区,同时这些石墨烯化微区通过聚合物链相互连接,并包含大量官能团、杂原子和缺陷等结构特征.这类材料兼顾了石墨烯的优异电学特性、良好的物化稳定性、较大的比表面积等特征,以及聚合物的结构柔性,较强的附着性,较丰富的官能团等特征,使其能够在较大范围内实现对材料结构与功能的调控,从而实现相较于完美石墨烯更广泛的应用和更灵活的性能.例如作为锂离子电池负极材料,由于石墨烯化聚合物拥有可以高效储锂的缺陷、官能团、杂原子等结构,往往能达到比纯石墨烯更高的容量;并且由于其具有丰富的孔道和较大的比表面积,更有利于锂离子的快速扩散,也具有更优异的倍率性能^[20~24].同时,石墨烯化聚合物也能应用于荧光、传感、气体分离、催化等众多领域.

石墨烯化聚合物作为介于聚合物和石墨烯之间的一种结构.可以通过自下而上和自上而下方法制备得到(图1)^[16,25].所谓自下而上方法(bottom-up),即是通过小分子单体聚合交联,形成聚合物或者石墨烯片段分子前驱体,再通过前驱体控制的石墨烯化过程,发生有机物的脱氢,重构过程,最终得到石墨烯化聚合物;或者以含碳小分子为碳源,通过化学气相沉积过程,形成石墨烯化聚合物.而自上而下方法(top-down),则是以石墨等为原料,先经插层,剥离,氧化为氧化石墨烯,再以氧化石墨烯为前驱体,通过一系列的还原,修饰过程,最终得到石墨烯化聚合物;也可以直接使用石墨烯为原料,通过打孔,修饰,掺杂等手段制备石墨烯化聚合物.本文结合我们课题组和其他研究组在这一领域所取得的一些研究进展,对这两种方法进行较详细的论述,并讨论石墨烯化聚合物的一些可能应用,尤其在储能器件如锂离子电池和超级电容器中的应用.最后,我们将简要讨论本领域未来可能的发展方向.

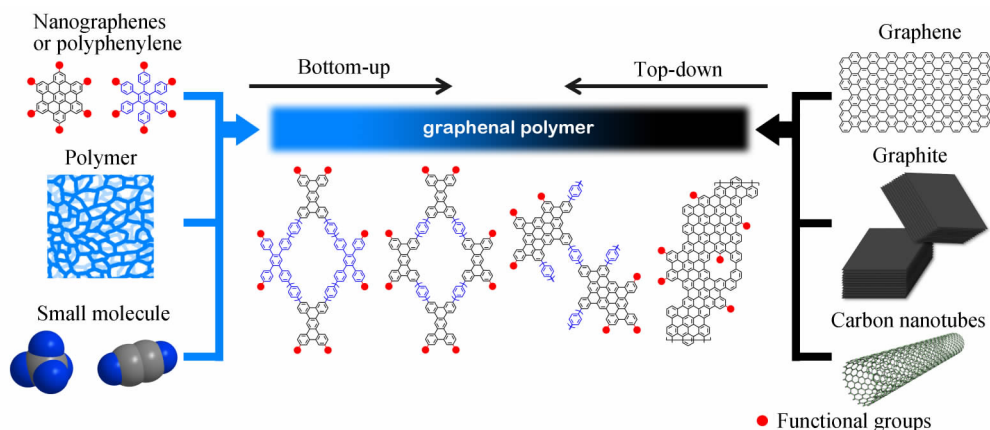


Fig. 1 Schematic illustration showing two ways for synthesis approach of graphenal polymer: bottom-up approach based on nanographenes, polyphenylene, polymer and small molecule; or top-down approach based on graphene, graphite and carbon nanotubes

Some possible structures of graphenal polymers are also shown.

1 自下而上方法合成石墨烯化聚合物

1.1 以石墨烯片段或树状聚苯分子为前驱体

通过控制单体结构、官能团及反应活性位,经自下而上的化学途径可以有效地调控所得到的微孔聚合物的网络结构、孔结构及理化特性^[26~35].同时,这种方法也是一种极其有效的可控制备石墨烯基材料的方法.通过控制前驱体的结构与石墨烯化的方法,就能很容易地对石墨烯化聚合物

中石墨烯片段的数量和大小,聚合物片段结构与官能团种类,孔结构等进行较精确的调控.而使用石墨烯片段分子(molecular graphenes)或树状聚苯分子(hyperbranched polyphenylene)为前驱体,则可以制备得到石墨烯化程度较高的石墨烯化聚合物.只需通过简单的脱氢或偶联反应,就可以使这些前驱体分子稠合,连结成具有特定结构的材料.而石墨烯片段分子与树状聚苯分子又可通过定量的 Diels-Alder 反应制备得到,通过选择

Diels-Alder 反应的单体,就很容易控制所得到的石墨烯片段与树状聚苯分子的结构,进而控制所得到的石墨烯化聚合物的结构. 例如 Müllen 等利用 Diels-Alder 反应先制备得到了 5 种不同大小的单分散聚苯纳米线状结构,再以其为前驱体,通过液相脱氢反应得到了不同长度的多环芳烃纳米带 (PAH ribbon) (图 2)^[36]. 此外,如图 3 所示,他们通过巧妙的分子设计,以 3 种聚苯单体分子 10,10'-二溴-9,9'-联萘 (10, 10'-dibromo-9, 9'-bianthryl)、

6,11-二溴-1,2,3,4-四苯基苯并菲 (6,11-dibromo-1,2,3,4-tetraphenyltriphenylene) 与 1,3,5-三(4''-碘-2'-联苯基)苯 (1,3,5-tris(4''-iodo-2'-biphenyl)benzene) 为前驱体,在 Au(111) 或 Ag(111) 单晶表面发生表面协同偶联和脱氢反应,分别制备得到了平直的石墨烯纳米带 (straight GNRs), 波浪形石墨烯纳米带 (chevron-type GNRs) 以及石墨烯纳米带三重结 (threefold GNR junction)^[37].

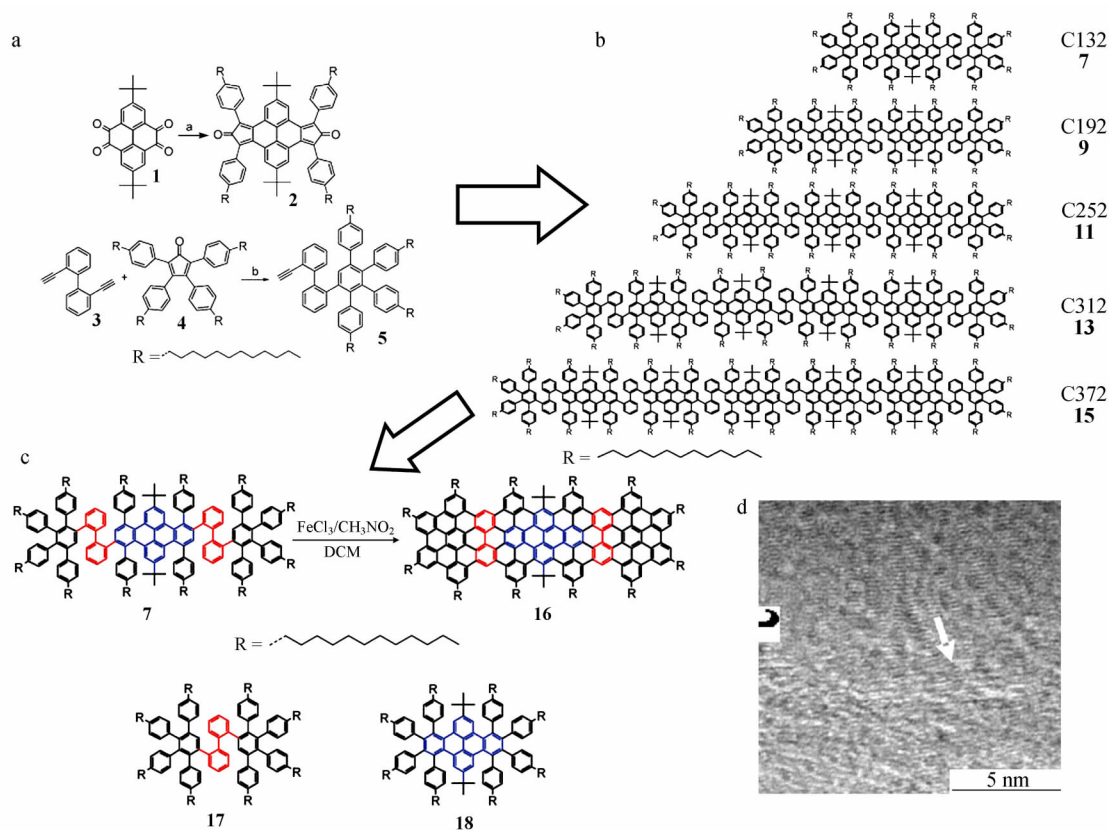


Fig. 2 The key building blocks; (b) The resultant homologous series of polyphenylene ribbons (PRs); (c) Cyclodehydrogenation of the PR 7 toward the PAH ribbon 16 and (d) HRTEM images of a film of PAH ribbon 16 (Adapted with permission from Ref. [36]; Copyright (2009) American Chemical Society)

除了使用几乎定量的偶联和脱氢环化反应以外,通过热处理的方式,使前驱体发生一系列复杂的脱氢重构反应,也能高效地制备石墨烯化聚合物^[38]. 这种“前驱体控制热交联”方法相对更为简单高效,能很好地应用于储能材料的制备. 例如,选择不同构象的碘代芳烃 **1**, **2** 与苯乙炔类分子 **3**, **4** 发生偶联反应,可以制备得到四种不同的共轭聚苯网络 (CPN1-CPN4) 如图 4(a) 所示. 再以这些共轭聚苯网络为前驱体,通过简单的热化学过程,就能得到一维碳纳米线或纳米管. 进一步地分

析表征发现,这些一维碳纳米线或纳米管具有大量的微孔结构,比表面积可达 $900 \text{ m}^2/\text{g}$,有望应用于超级电容器电极材料^[39]. 类似的一维碳纳米结构也可以通过模板法制备得到. 例如,以多孔氧化铝 (AAO) 为模版,以四苯基环戊二烯酮 (CPD) 为前驱体,在 AAO 纳米孔道中通过 Diels-Alder 反应先合成树状聚苯分子 (图 4(b))^[40],再进一步碳化,得到一维多孔碳纳米线. 这种纳米线中的碳结构相互连接形成比表面积高达 $1140 \text{ m}^2/\text{g}$ 的碳网络. 将其用于电容器中的电极材料,表现出高达

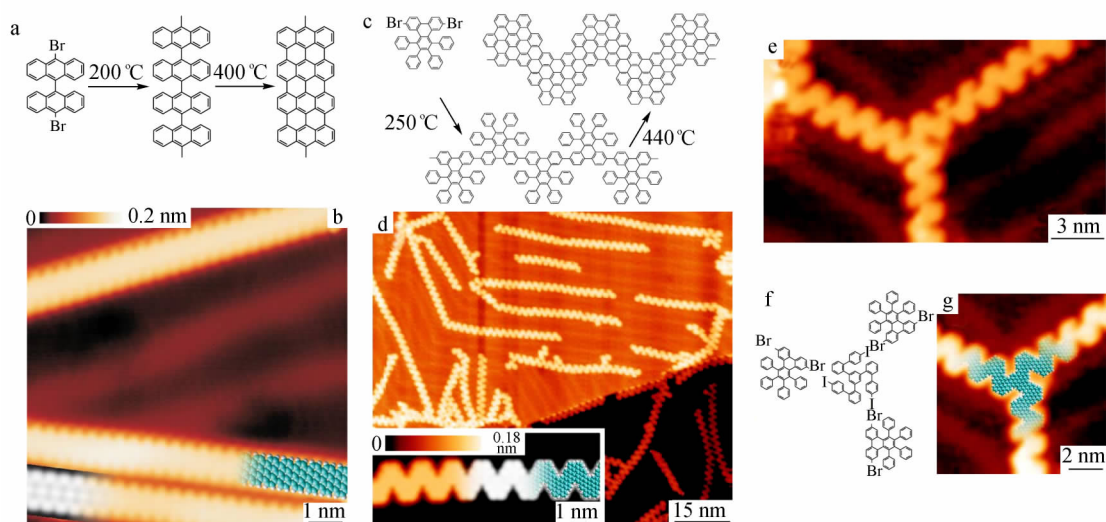


Fig. 3 (a) Reaction scheme from precursor 10, 10'-dibromoCTF-9, 9'-bianthryl monomers to straight GNRs; (b) High-resolution STM image with partly overlaid molecular model (blue) of straight GNRs; (c) Reaction scheme from precursor 6, 11CTF-dibromoCTF-1, 2, 3, 4CTF-tetraphenyltriphenylene to chevron-type GNRs; (d) High-resolution STM image with partly overlaid molecular model (blue) of chevron-type GNRs; (e) High-resolution STM image of threefold GNR junction; (f) Schematic model of the junction fabrication process with components 6, 11CTF-dibromoCTF-1, 2, 3, 4CTF-tetraphenyltriphenylene and 1, 3, 5CTF-tris(4''CTF-iodoCTF-2'-biphenyl)benzene monomer and (g) molecular model (blue) of c threefold GNR junction (Adapted with permission from Ref. [37]; Copyright 2010, Nature publishing group)

304 F/g 的超大容量^[41].

由于在石墨烯片段分子中,本身就存在石墨烯化的区域,使用这一类分子作为前驱体,往往能得到石墨烯化程度更高的材料.在这一类石墨烯片段分子中,最具代表性的是六苯并蔻(HBC)^[42].以HBC为前驱体,经过自组装并进一步高温交联,借助模板法可以得到各种各样具有独特石墨烯趋向的碳纳米管与多孔碳球.由于前驱体分子的高度定向排列,这些特殊的结构往往有着定向排列的石墨烯化结构.例如,以AAO为模板,通过溶液加工方法,将石墨烯片段分子引入模板的纳米通道;这些石墨烯片段分子就可以在通道内表面通过自组装形成有序的柱状结构;经进一步热交联耦合这些有序结构就会通过共价键固定下来,从而使石墨烯片段分子熔接成更大尺寸石墨烯化聚合物;移除AAO模板便得到了石墨烯片层沿着垂直于管轴线方向有序排列的非传统的碳纳米管(图5(a))^[18].由于其独特的石墨烯排列方式,这种碳纳米管可表现出与传统碳纳米管完全不同的物理性质.此外,采用三重核-壳结构的二氧化硅微球(最内层是实心二氧化硅球,中间是一层中空层,最外层是多孔二氧化硅结构,并且外层的孔和中空层连通)作为模板,将石墨烯片段分子引入中空层以及外层多孔二氧

化硅的孔道中,在一定温度下的热处理使嵌入孔道中的石墨烯片段分子发生交联聚合,再刻蚀掉二氧化硅模板从而得到多孔微球 NGHCs(图5(b)).由于这种材料作为电极在充/放电过程中锂离子几乎都沿着与石墨烯片层平行的方向扩散,大大提高了锂离子的扩散速率,从而表现出很好的倍率性能,10 C 电流密度充/放电时,其比容量达到了 200 mAh/g^[21].

1.2 以聚合物为前驱体

前驱体控制热交联的方法不仅适用于石墨烯片段和树状聚苯分子等易于石墨烯化的小分子,同时也适用于聚合物等具有较大分子量的线状、二维或网状大分子.这类聚合物经过一定程度的热化学处理,使其结构发生脱氢、脱官能团、重构和稠环化等过程,从而在聚合物骨架中形成石墨烯片段结构,这种杂化结构在显著提高材料的导电性的同时也在一定程度上保持了聚合物的某些功能特性.以共价氰基聚合物网络 CTF-1 为例,通常情况下,CTF-1 的合成温度为 400 °C^[43,44].这样的条件下合成的材料导电性非常差,电化学活性很低.但如果提高热交联温度,使 CTF-1 发生部分解聚、聚合和重构^[45],就能得到一种新型的多孔导电富氮网络 TNNs(图6(a)).相关结构表征与分析发现,在 TNNs 结构中存在大量石墨烯化

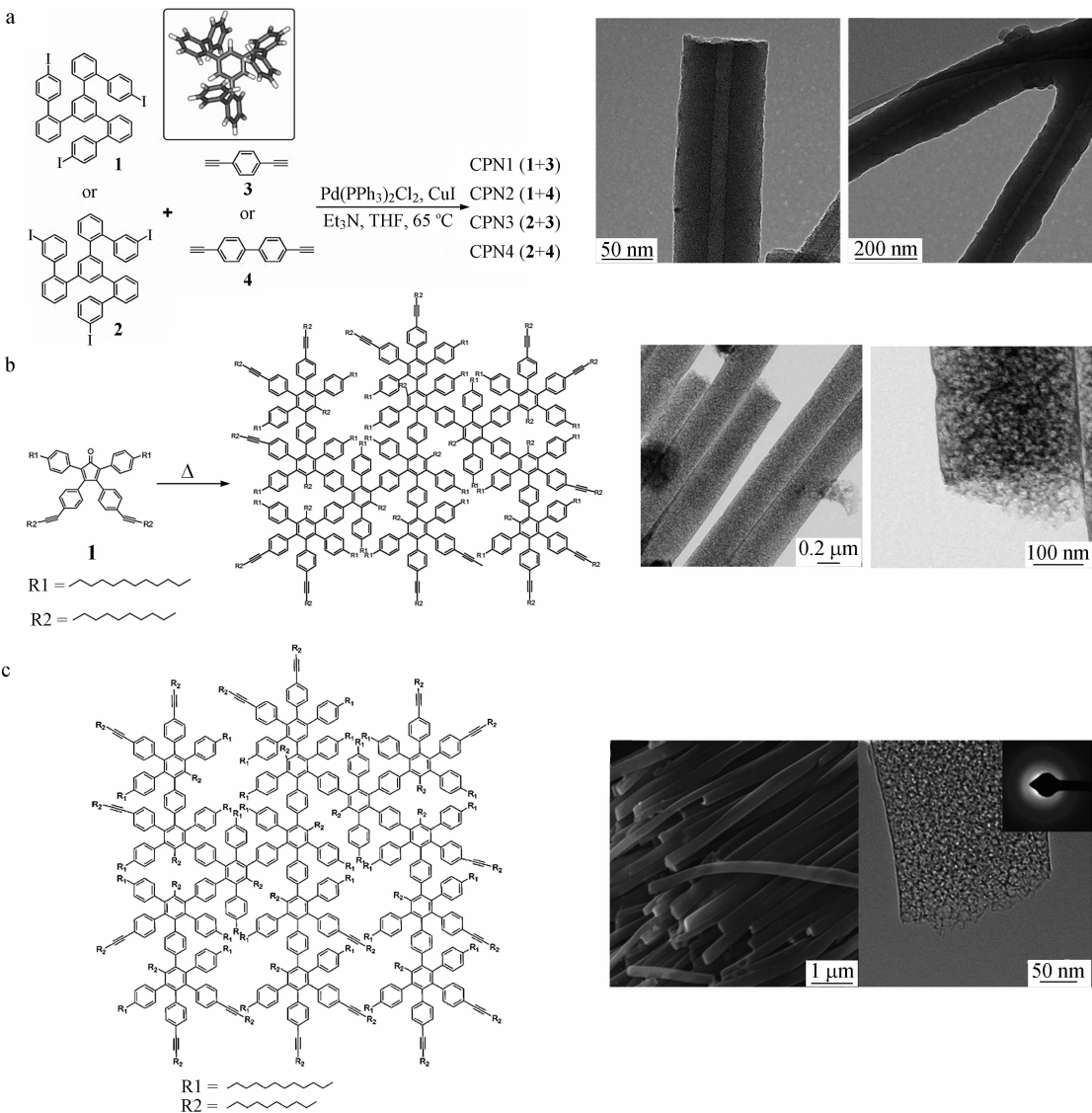


Fig. 4 (a) Synthesis of cross-linked conjugated polymers CPN1CTF-CPN4 and TEM images of Py-CPNs (Adapted with permission from Ref. [39]; Copyright 2009, John Wiley and Sons); (b) Molecular structure of CPD monomers and the hyperbranched polyphenylenes, as well as TEM images of the hyperbranched polyphenylenes after stepwise heat treatment (Adapted with permission from Ref. [40]; Copyright 2005, John Wiley and Sons) and (c) The precursor structure, SEM and TEM images of MPNCs^[41] (Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry)

的微区,而这些区域之间则通过聚合物短链连成一个无规网络,从而形成一种典型的石墨烯化聚合物的结构.通过元素分布分析可以发现,尽管聚合物发生了复杂的重构过程,氮元素还是均匀分布在材料中(图 6(b)).同时 X 射线光电子谱分析发现,热处理之后,石墨烯化聚合物网络中出现了 4 种价态的 N 原子分布(图 6(c)).有意思的是 TNNs 作为电容器电极材料表现出很好的电化学性能(图 6(d)),这得益于氮杂石墨烯化聚合物网络的独特结构,分布于 TNNs 中的大量石墨烯化碎片提供了良好的电子传导通道,而丰富

的孔结构和超大的比表面积使得离子能在材料中快速移动和扩散,而网络中的 N 元素通过法拉第反应则能进一步贡献电容^[46].

这种方法同样也适用于一些天然聚合物如细菌纤维素 BC 的石墨烯化.通过热化学交联,细菌纤维素会形成具有很好机械强度和导电性能的碳网络结构 PBC,如图 7(a)、7(b)、7(c)和 7(d)所示^[47].结构分析发现,PBC 实际上是一种部分石墨烯化的结构.透射电镜分析表明,PBC 网络主要由乱序堆叠的石墨烯片组成,这些石墨烯片大部分通过无定形的结构片段连接在一起(图 7(e)).而拉

曼光谱数据也表明在 PBC 中存在石墨烯化结构: 在 BC 的拉曼光谱中,并没有明显的峰存在,而在 PBC 的拉曼光谱中,分别在 1590 和 2640 cm^{-1} 位置存在明显的 G 峰和 2D 峰,这说明 PBC 中存在类石墨烯结构.同时,在 1320 cm^{-1} 位置存在很强的 D 峰,这表明在石墨烯片段之间存在大量的缺陷和无序结构,同时也表明在 PBC 纳米纤维中存

在大量无定形碳结构(图 7(f)). XPS 分析发现,相比于热交联之前,PBC 材料中的含氧官能团大量流失,只留下极少部分的含氧基团;同时 C 元素的价态也发生了很大变化(图 7(g)),这进一步说明了聚合物网络的重构过程.以上这些结果均清楚地表明,细菌纤维素的热交联过程就是石墨烯化聚合物的形成过程^[24].

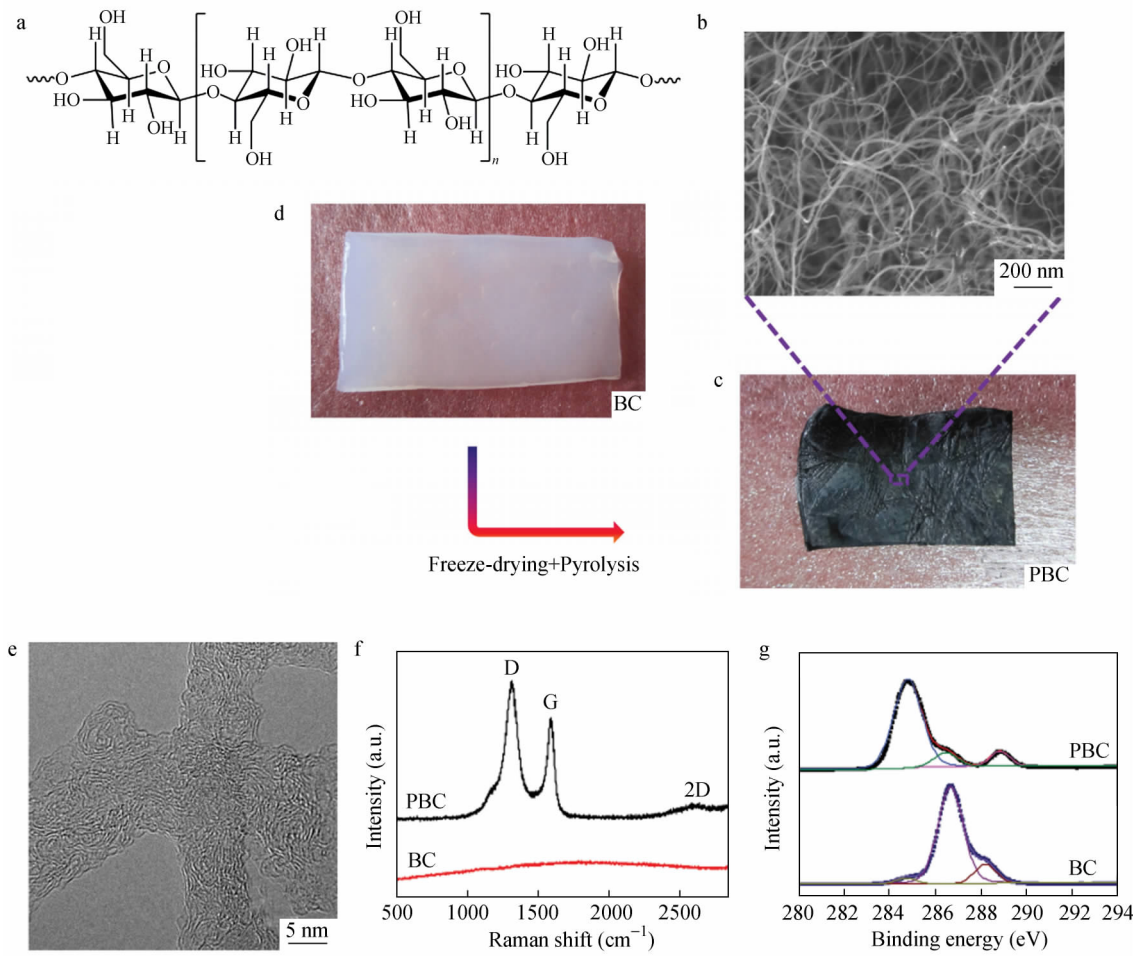


Fig. 7 The chemical structure of BC (a), the optical photograph of BC (b) and PBC (c), the SEM image of PBC (d), the synthesis process of PBC and its hybrids, accompanying HRTEM image of PBC (e), Raman spectra of PBC and BC (f), and C1s XPS profiles (g) (Reproduced with permission from Ref. [24]; Copyright 2013, John Wiley and Sons)

以细菌纤维素为前驱体制备得到的石墨烯化聚合物,由于其具有导电性优异、比表面积大、包含大量具有电化学活性的含氧官能团、离子扩散孔道丰富等特点,是一种非常宝贵的储能器件用电极材料.用这种材料作为锂电池负极材料的组分之一,将其与纳米 SnO_2 或 Ge 颗粒复合,制备得到了一系列高性能的锂电池负极材料^[24].此外,Yu 等通过在氨水中的水热反应,将 PBC 材料进行氮掺杂活化,并用其作为电极材料成功装配

成柔性全固态电容器.由于材料中的 N 原子提供了更多电化学反应位点,使得这种柔性全固态电容器具有高达 390.53 kW/kg 的功率密度和高达 5000 圈的循环寿命^[48].同时,研究人员还将 MnO_2 负载在 PBC 上作为正极,而将 MnO_2 负载在 N 掺杂 PBC 上作为负极,装配成具有超高能量密度和功率密度的非对称电容器^[49].

1.3 以小分子气体碳源为前驱体

以含碳气态小分子为碳源,通过化学气相沉

积(CVD),在衬底上生长石墨烯,也是一种制备石墨烯的重要方法.目前,大部分关于CVD制备石墨烯的研究都倾向于使用高纯金属衬底,同时精心选择碳源和优化反应条件,以便于得到高质量的石墨烯^[50~52].但对于很多特定的应用领域如储能材料来说,高质量的石墨烯由于缺乏可供离子传输的通道以及可用于储能的活性位点和官能团反而不利于材料发挥其整体性能.相比之下,通过较为温和的CVD条件制备得到的具有石墨烯化聚合物结构特征的材料往往能表现出更好的电化学性能.正因为如此,我们课题组以储能材料研究为重点,更关注基于CVD方法的石墨烯化聚合物材料的制备而不是结构较为完美的石墨烯.例如,我们选用 CH_4 为碳源,在相对较高的温度

(1050 $^{\circ}\text{C}$)条件下,在硅纳米线表面生长类石墨烯鞘层结构,如图8(a)所示^[53,54].高分辨透射电镜分析表明,硅纳米线表面包覆的类石墨烯鞘是由乱序堆叠的石墨烯片和囊泡状石墨烯片组成的.同时在这些石墨烯结构之间,存在着大量无定形的聚合物碳质结构(图8(b)).正是这两种有序和无序的碳结构组成了石墨烯化程度较高的石墨烯化聚合物鞘.再与还原氧化石墨烯复合后,所得到的电极材料 SiNW@G@RGO 相比于未经过包覆处理的硅纳米线其电化学性能显著提高.在2.1 A/g的电流密度下,容量可达1600 mAh/g,即使在100圈循环后,容量依旧能保持80%,如图8(d)所示.如此高的性能得益于材料特殊的结构,尤其得益于这种石墨烯化鞘层的存在.柔性导电

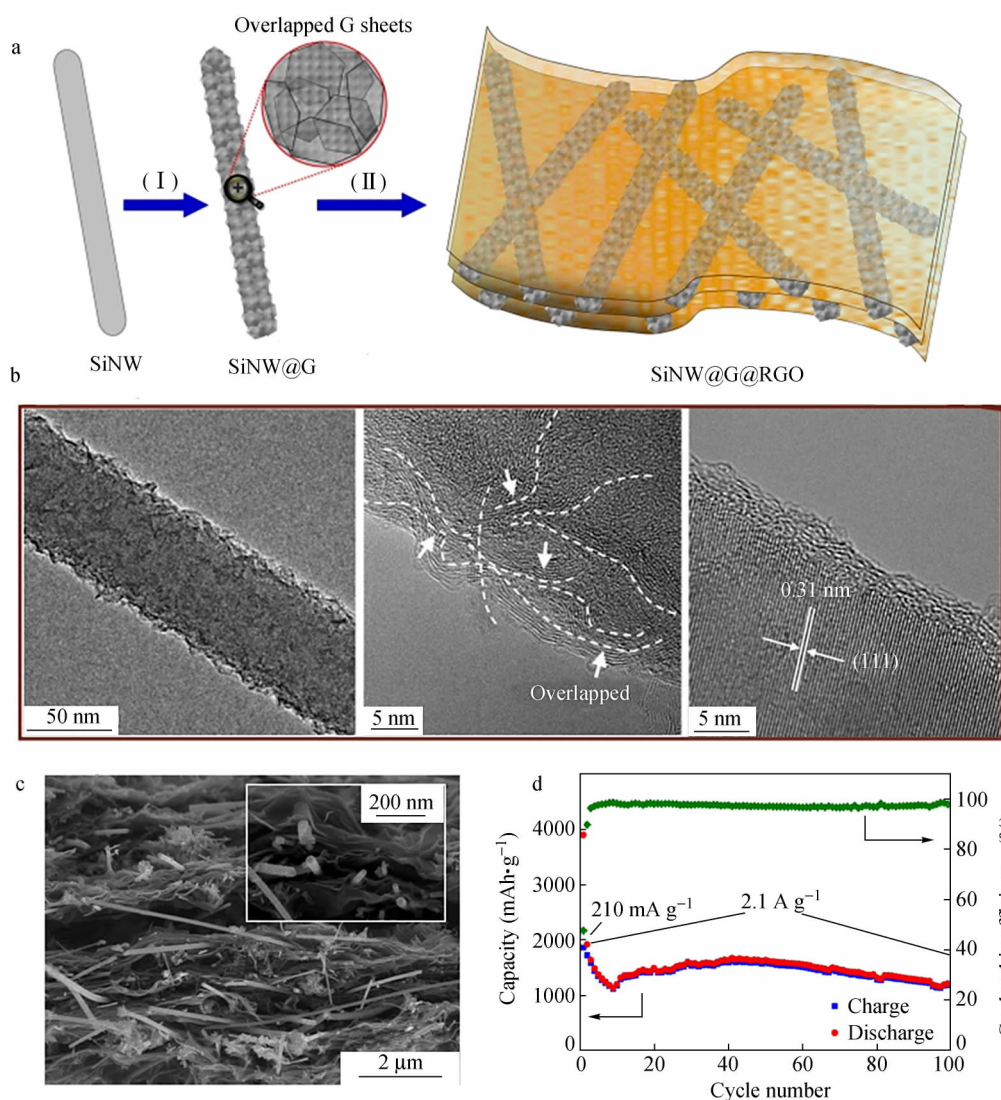


Fig. 8 (a) The fabrication process of SiNW@G@RGO ; (b) HRTEM images of SiNW@G nanocables; (c) SEM images of SiNW@G@RGO and (d) Cycling performance of the SiNW@G@RGO (Reprinted with permission from Ref. [53]; Copyright (2013) American Chemical Society)

的石墨烯化聚合物鞘层能适应硅纳米线在充放电过程中的体积变化,有助于保持硅纳米线的结构.同时,由于石墨烯化鞘层中的聚合物碳质结构能促进石墨烯片与硅纳米线之间的相互连接,从而提供了良好的电子传导通道.我们也将这类石墨烯化聚合物的结构与界面调节工程应用于其他锂离子电池负极材料如金属锡化合物中,并根据材料的特点对生长温度及碳源等因素进行优化.得益于石墨烯化聚合物的优异结构,所得到的电极材料表现出很好的循环稳定性能,50 圈循环后容量依旧可达 630 mAh/g^[55].

2 自上而下方法制备石墨烯化聚合物

2.1 石墨烯打孔策略

从方法来讲,在石墨烯平面上打孔和化学改性是一条简单直接制备石墨烯化聚合物的途径.事实上,当孔的尺寸和分布合适时,石墨烯的能级可以被轻易打开,从而具有半导体性质. Smith 等发现,蜂窝状多孔石墨烯的带隙为 3.2 eV,在紫外光谱范围内,与 TiO₂ 和 g-C₃N₄ 接近,可望应用于光解水产氢领域.更有意思的是,通过 Li 金属掺杂,蜂窝状多孔石墨烯还具有非常好的储氢能

力,储氢量可达 12 wt%^[61].此外,气体分离也是多孔石墨烯的潜在应用领域之一,相比于其他传统气体分离介质如金属、硅、沸石、多孔碳及聚合物等,仅有一个原子厚的石墨烯具有极大的优势.但完整的石墨烯片层是十分致密的,甚至连氦原子都无法透过,这是因为石墨烯上的离域电子十分稠密,能够阻挡原子或分子穿过^[56].为了实现在气体分离等领域的应用,有必要在完整的石墨烯片层上“打孔”.目前 Fischbein 等已经使用透射电子显微镜上的电子束在石墨烯上打出约为 3.5 nm 大小的孔洞^[57].通过改进打孔技术,将来可能制备得到具有均一孔洞阵列的石墨烯片层.

虽然目前高精度的石墨烯打孔技术仍未实现.但这一类“多孔石墨烯”由于其具有的特殊结构与性能,也引起了科学界的广泛兴趣.例如 Dai 等设计了 2 种具有特定孔洞结构的多孔石墨烯(图 9(a),9(b)):具有 N 原子修饰的部分氢化的孔边缘或全部氢化的孔边缘,并理论预测了对不同气体分子的透过率及选择性.这 2 种多孔石墨烯对 H₂/CH₄ 混合气体的选择性分别为 10⁸ 和 10²³^[58].当这种蜂窝状多孔石墨烯的孔洞的尺寸与大小合适时,则形成了一种具有特殊结构的二

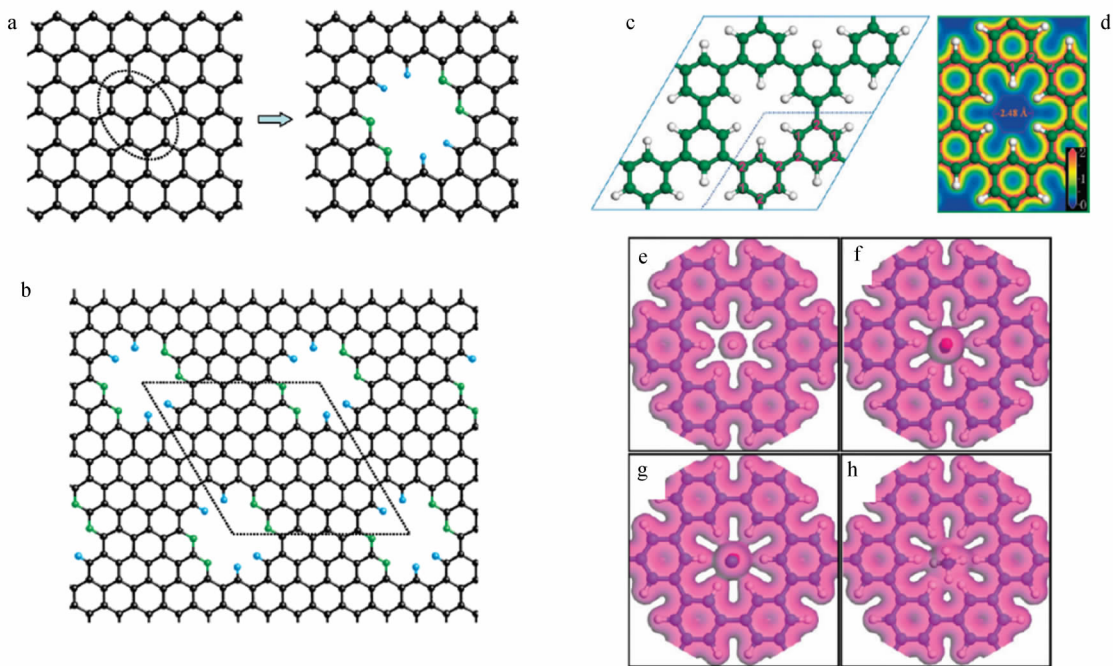


Fig. 9 (a) Creation of a nitrogen-functionalized pore within a graphene sheet; (b) The hexagonally ordered porous graphene (Reprint with permission from Ref. [58]; Copyright (2009) American Chemical Society) (c) Top view of 2D polyphenylene layer in a 2 X 2 supercell; (d) Total electron density projected on the surface of polyphenylene layer; Electron-density isosurfaces for (e) H₂, (f) CO₂, (g) CO and (h) CH₄ passing through the pore of polyphenylene at the transition states (The isovalue is 0.15 a. u.)^[78] (Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry)

维聚苯网络(2D polyphenylene)^[59]. 这种蜂窝状多孔石墨烯可以看成完整的石墨烯被周期性地去除苯环而得到(图 9(c)). 理论分析表明, 由于具有周期性孔结构, 蜂窝状石墨烯能高效地将氢气从 CO、CO₂ 和 CH₄ 中分离出来, 选择性分别高达 10²⁶, 10²⁹ 和 10⁷⁶^[60].

2.2 GO 还原与修饰策略

相比于仍在发展初期的石墨烯直接打孔技术, 以石墨出发, 通过氧化剥离为氧化石墨烯, 再通过还原修饰制备石墨烯化聚合物的方法显得更为成熟并得到了广泛应用^[62,63]. 正如前文所说的, 这一类材料往往具有类似石墨烯的二维平面碳层, 同时具备类似有机聚合物的大量活性官能团、杂原子与缺陷. 这种结构使得石墨烯化聚合物不但具有出众的物理化学稳定性与良好的电导率, 同时也拥有优异的电化学活性, 催化活性甚至特殊的荧光性质.

相关研究表明, 通过修饰官能团(例如含氧官能团)能显著提高石墨烯基材料应用于超级电

容器中的电化学性能^[64~66]. 而通过精细调节石墨烯的结构与官能团的比例, 也可以显著改善电子/离子传输通道与提供赝电容的官能团之间的结合效率, 从而能进一步挖掘这一类石墨烯化聚合物的性能潜力. 最近, 我们课题组发展了一种从天然石墨出发制备具有特殊功能结构的功能化石墨烯的策略. 首先通过改进的 Hummers 方法将天然石墨插层氧化剥离, 再结合酸辅助快速热处理工艺制备得到具有特定含氧官能团的功能化石墨烯(a-FG), 如图 10(a) 所示^[67]. 这种方法不但有效地让具有高电导率的石墨烯化区域得以恢复, 同时在材料中保留了大量具有赝电容特性的官能团. 材料中不仅含有 15.16% 的 C—O 结构与 7.57% 的 C=O 结构, 而且具有较大的比表面积. 这种材料作为电极材料在超级电容器中表现出非常高的电化学活性, 极高的容量及优异的循环稳定性: 在 10 A/g 的电流密度下, 即使 10000 次循环后其容量仍然可达 300 F/g.

同时, 杂原子掺杂是另一种行之有效的对石

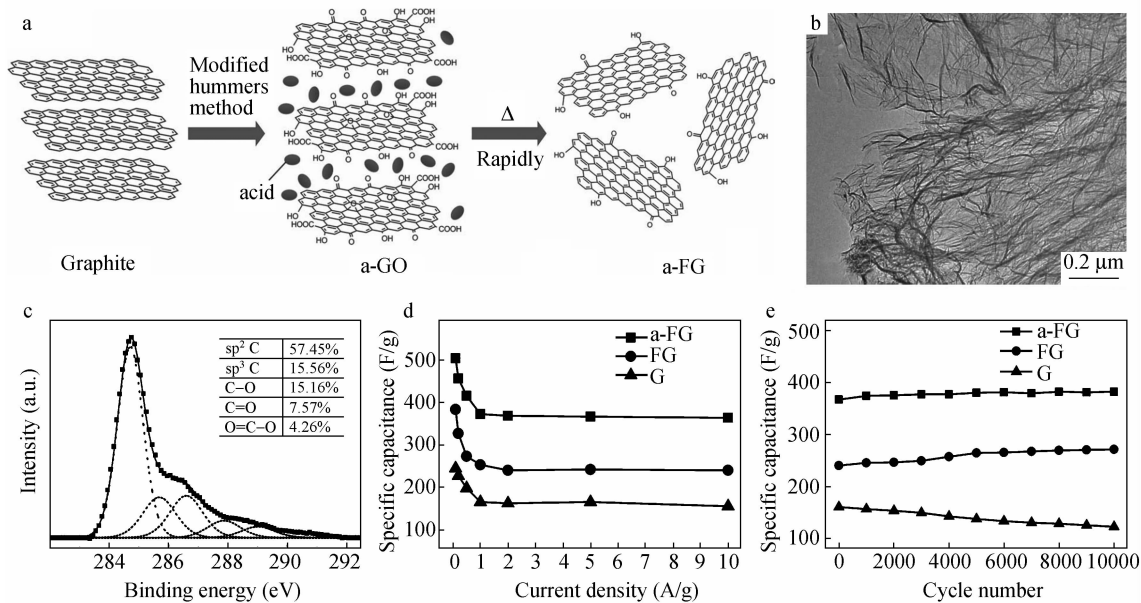


Fig. 10 (a) Schematic of the synthesis process of a-FG; (b) TEM image of a-FG; (c) C1s XPS profile of a-FG; (d) Specific capacitance versus different current densities of a-FG and (e) Cycling performance of a-FG and the control samples (Reproduced with permission from Ref. [78]; Copyright 2012, John Wiley and Sons)

墨烯进行化学修饰、从而得到石墨烯化聚合物的方法. 杂原子如氮、硼等的引入, 能显著提高材料的电导率, 增加储锂活性位点, 并能提高电解液对电极的浸润性, 这对改善锂离子电池的电极意义重大^[22, 68, 69]. 例如, Cheng 等发现, 将氮掺杂石墨烯和硼掺杂石墨烯作为锂离子电池负极材料, 相

比于纯石墨烯, 其性能提升显著. 掺杂了杂原子的石墨烯材料表现出更高的容量, 更好的倍率性能以及循环稳定性^[22].

除此之外, 将氧化石墨烯还原并活化, 也能达到对石墨烯的结构进行修饰与改性的目的, 从而提高材料的电化学性能. 例如, Ruoff 等利用 KOH

活化还原氧化石墨烯,得到了一种网状的石墨烯材料(a-MEGO),如图 11(a)和 11(b)所示^[70]. 这种材料中存在大量 0.6 ~ 5 nm 的孔洞,并具有高达 3100 m²/g 的 BET 比表面积,以及优异的电导率和较低的氧和氢元素含量. 这种结构非常有利于电子和离子的快速传输,以此组装的离子液体基超级电容器表现出非常优异的性能,其工作电压为 3.5 V 时,5.7 A/g 的能量密度高达 70 Wh/kg. 同时,通过多孔 MgO 模版法也能得到类似的结构,正如 Ning 等所报道的那样(图 11(c)和 11(d))^[71]. 所得到的网状石墨烯也具有很高的电容容量与良好的循环稳定性(容量高达 255 F/g). 而 Shi 等将还原氧化石墨烯置于 8 mol/L 浓硝

酸中回流,通过调节回流时间等,石墨烯上的孔洞直径可以达到数百纳米(图 11(e)),从而可用于大量制备网状石墨烯^[72].

这类活化方法制备的功能化石墨烯材料也可应用于锂离子电池的电极材料. 例如, Kung 等通过湿法在石墨烯片上引入纳米孔洞,并将其组装为三维导电网络用于负载硅纳米颗粒^[73]. 由于石墨烯片上具有大量孔洞作为离子传输通道,使得离子能快速地穿过石墨烯片进行扩散,从而提升了材料的倍率性能:在 8 A/g 电流密度下其容量高达 1100 mAh/g,而在 1 A/g 电流密度下其容量高达 3200 mAh/g,即使 150 次循环后其容量依旧可保持 99.9%.

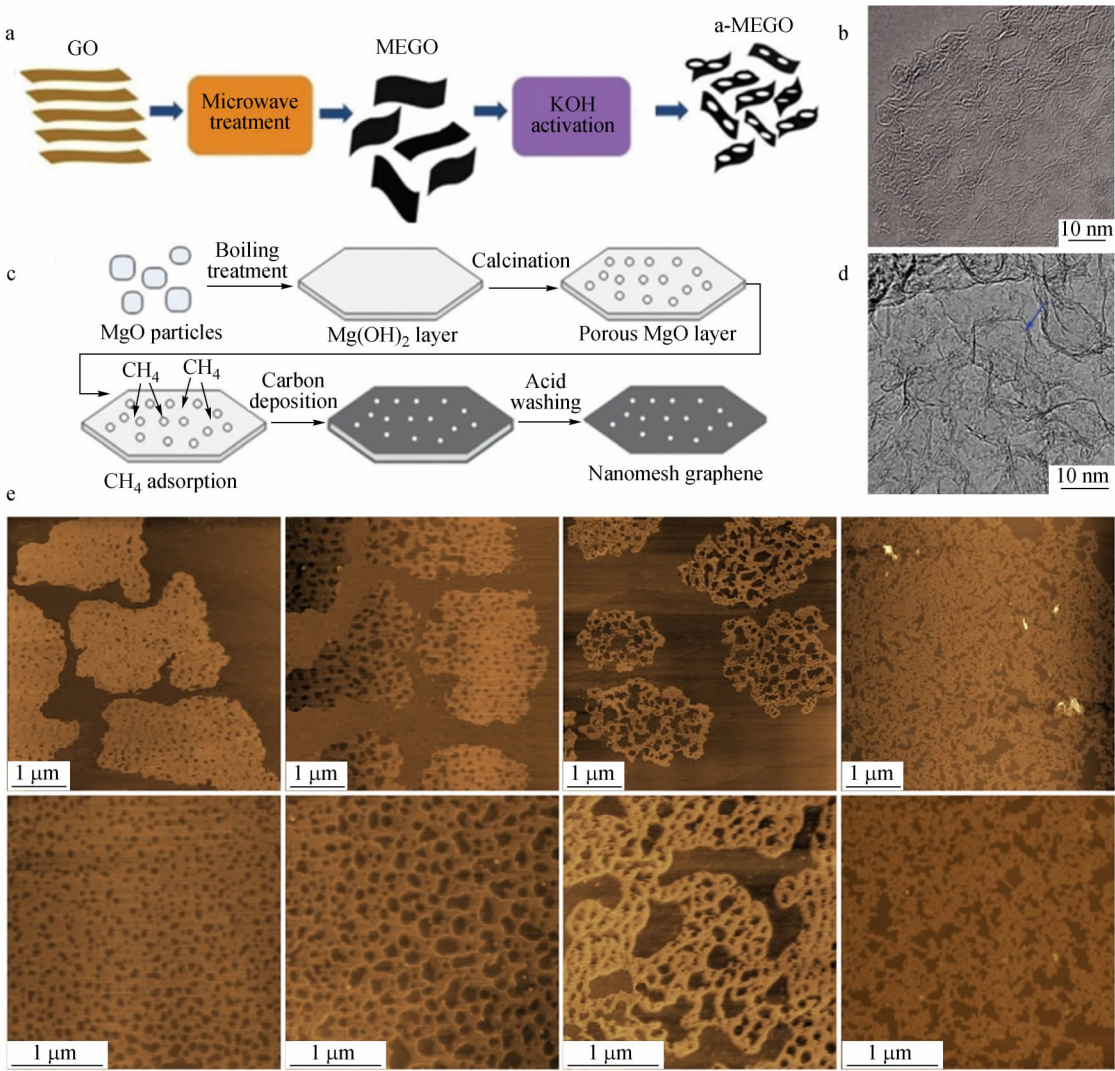


Fig. 11 (a) The fabrication process and (b) high-resolution phase contrast electron micrograph of a-MEGO (Reproduced with permission from Ref. [70]; Copyright 2011, American Association for the Advancement of Science); (c) The formation process and (d) typical TEM image of the polygonal nanomesh graphene based on MgO templates^[71] (Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry) and (e) The evolution of graphene nanomeshes (GNMs) (Adapted with permission from Ref. [72]; Copyright 2013, Nature publishing group)

2.3 碳纳米管剪裁策略

以碳纳米管(CNTs)为原料,通过一定条件下的选择性刻蚀,氧化过程,也可以高效的制备石墨烯纳米带(GNRs).这类通过选择性刻蚀和氧化过程制备的石墨烯纳米带,往往具有高度功能化和高反应活性的边缘,因此,这类特殊的一维石墨烯聚合物也受到了国内外学术界的普遍关注^[74].

Tour 等开发了一种基于溶液的氧化过程,以酸性高锰酸钾溶液为氧化剂,通过选择性地氧化剪开碳纳米管,能以近 100% 的收率高效地制备石墨烯纳米带.由于边缘和表面具有大量的含氧官能团,这种制备得到的石墨烯纳米带具有良好的水溶性;同时,通过肼或氢气还原后,也具有良好的导电性^[75].而后,通过优化酸性高锰酸钾溶液配比及氧化条件,他们将制备得到的石墨烯纳米带的导电性进一步提高了 2 ~ 20 倍^[76](图 12(a)).

除溶液氧化法即化学法,通过以下过程也可以将碳纳米管裁剪展开,制备石墨烯纳米带^[77]: (1)插层 CTF-剥离法,即先用酸处理的方法将碳

纳米管的端头去除,而后将已经去除端头的碳纳米管用液氨和金属 Li 进行插层,而后用热处理的方法剥离^[78](图 12(b));(2)催化法,即使用金属纳米颗粒作为催化剂,对碳纳米管进行纵向切割,将碳纳米管“剪开”,从而得到石墨烯纳米带^[79](图 12(c));(3)物理化学法,即将碳纳米管包埋在聚合物基质中,而后用 Ar 等离子体刻蚀出石墨烯纳米带^[80](图 12(d));(4)电子束切割,即使用高能电子束切割碳纳米管,将其“剖开”,切割成石墨烯纳米带^[81](图 12(e)).

通过对碳纳米管剪裁得到的石墨烯纳米带具有结晶性接近碳纳米管和石墨烯的碳结构,同时也具有高度功能化和高活性的边缘.这些结构特点使得石墨烯纳米带在电子器件、储能器件、和能源转换器件中都有潜在的应用价值.如, Peng 等将碳纳米管部分剥离成石墨烯纳米带,最终得到了一种石墨烯纳米带桥接碳管的特殊结构(GONR/CNT),显著提高了碳管之间的电荷迁移率.使用这种材料作为对电极的染料敏化太阳能电池,具有高达 8.23% 的转换效率^[82](图 12(f)).同

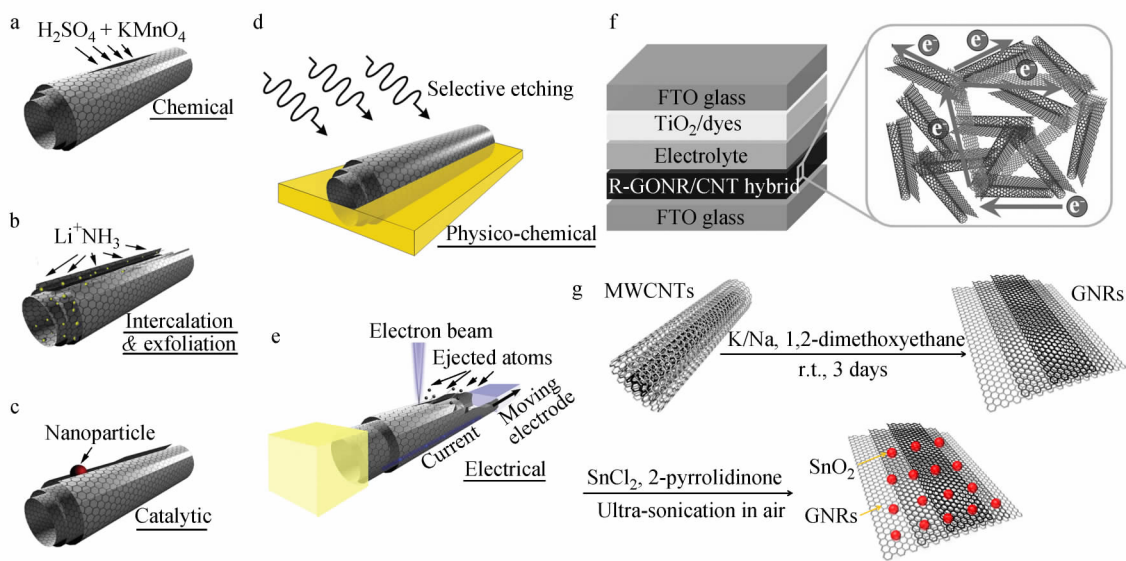


Fig. 12 Sketch showing the different ways nanotubes could be unzipped to yield graphene nanoribbons (GNRs): (a) Chemical route, involving acid reactions that start to break carbon-carbon bonds (e. g., H_2SO_4 and KMnO_4 as oxidizing agents)^[75,76]; (b) Intercalation-exfoliation of MWNTs, involving treatments in liquid NH_3 and Li, and subsequent exfoliation using heat treatments^[78]; (c) Catalytic approach, in which metal nanoparticles “cut” the nanotube longitudinally like a pair of scissors^[79]; (d) Physicochemical method, by embedding the tubes in a polymer matrix followed by Ar plasma treatment^[80]; and (e) The electrical method, by passing an electric current through a nanotube^[81] (Adapted with permission from Ref. [77]; Copyright (2010) American Chemical Society) (f) The structure of dye-sensitized solar cells based on R-GONR-bridged CNTs as counter electrode and the mechanism of rapid electron transport in the counter electrode. (Adapted with permission from Ref. [82]; Copyright 2013, John Wiley and Sons) and (g) Scheme for the synthesis of the GNRs/ SnO_2 composite (Adapted with permission from Ref. [77]; Copyright (2013) American Chemical Society)

时,石墨烯纳米带也可作为金属氧化物的良好载体,制备一系列储能材料. Tour 等将 SnO_2 纳米颗粒均匀分散在石墨烯纳米带上,得到性能优异的锂离子电池负极材料 GNRs/ SnO_2 (图 12(g)). 在 0.1 A/g 的电流密度下,首次可逆容量达 1130 mAh/g 并在 50 圈后容量依旧保持在 825 mAh/g ,即使在 2 A/g 的大电流充放电条件下,该复合材料的容量依旧可达 580 mAh/g ^[83]. 该材料的优异性能得益于石墨烯纳米带提供了良好的电子传输通道,同时也可作为 SnO_2 充放电过程中体积变化的良好缓冲.

3 总结及展望

本文总结了一类结构介于石墨烯和聚合物之间,被称作石墨烯化聚合物的特殊材料,并对这类材料的制备方法与应用进行了初步的讨论. 概括来讲,石墨烯化聚合物可以通过两种方式制备得到:(1)自下而上法,即以小分子或者聚合物为前驱体,通过脱氢、重构、稠环化等方法制备得到;(2)自上而下法,则以石墨烯,甚至是天然石墨为原料,通过剥离,打孔,改性,掺杂及修饰等一系列方法制备得到. 自下而上法通过选择前驱体及化学反应的途径,可以实现对石墨烯化聚合物的结构如石墨烯单元的尺寸和数量、聚合物链的结构与官能团以及孔结构等进行较精确的调节与控制. 而自上而下法,尤其是以天然石墨为原料,则

更容易实现石墨烯化聚合物的大量制备. 由于石墨烯化聚合物中存在大量尺寸不一的石墨烯化微区,同时这些石墨烯化微区通过聚合物片段相互连接,并包含有大量官能团、杂原子和缺陷等结构特征. 所以,这类材料表现出良好的导电性、出色的稳定性、丰富的孔结构、较大的比表面积和大量活性官能团,从而在储能及能源转化领域具有广泛的应用前景. 正如本文中所讨论的,针对石墨烯化聚合物的性能特性及应用正越来越引起学术界的高度重视,并且在储能材料等领域取得了显著的进步. 对这一类材料的深入研究无疑将有助于我们深入理解石墨烯结构与聚合物结构的结合机制,及在此基础上形成的石墨烯化聚合物的结构 CTF-性能关系,从而更高效地开发利用石墨烯化聚合物的电化学性能,并建立多方位的石墨烯化聚合物的应用领域. 与此同时,石墨烯化聚合物的结构定义也是下一步要重点考虑的内容,从结构与性能的角度看,石墨烯化聚合物的结构特征明显不同于传统的聚合物以及传统的石墨烯结构,必定有它独特的结构与性能特征,简单地将其结构归结于传统高分子领域或者传统炭或石墨烯领域,显然有失偏颇,还希望各领域同行给予指导. 可以预见,在不久的未来石墨烯化聚合物将在气体存储与分离,催化,储能器件等许多领域展现出其独特的结构与性能优势.

REFERENCES

- 1 Novoselov K, Geim A, Morozov S, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S, Grigorieva I, Firsov A. *Science*, 2004, 306: 666 ~ 669
- 2 Geim A K, Novoselov K S. *Nat Mater*, 2007, 6: 183 ~ 191
- 3 Winter M, Brodd R J. *Chem Rev*, 2004, 104: 4245 ~ 4270
- 4 Whittingham M S. *Chem Rev*, 2004, 104: 4271 ~ 4302
- 5 Armand M, Tarascon J M. *Nature*, 2008, 451: 652 ~ 657
- 6 Miller J R, Simon P. *Science*, 2008, 321: 651 ~ 652
- 7 Chiang Y M. *Science*, 2010, 330: 1485 ~ 1486
- 8 Goodenough J B, Kim Y. *Chem Mater*, 2009, 22: 587 ~ 603
- 9 Manthiram A. *J Phys Chem Lett*, 2011, 2: 176 ~ 184
- 10 Dunn B, Kamath H, Tarascon J M. *Science*, 2011, 334: 928 ~ 935
- 11 Yang Z, Zhang J, Kintner-Meyer M C, Lu X, Choi D, Lemmon J P, Liu J. *Chem Rev*, 2011, 111: 3577 ~ 3613
- 12 Choi N S, Chen Z, Freunberger S A, Ji X, Sun Y K, Amine K, Yushin G, Nazar L F, Cho J, Bruce P G. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 9994 ~ 10024
- 13 Aricò A S, Bruce P, Scrosati B, Tarascon J M, van Schalkwijk W. *Nat Mater*, 2005, 4: 366 ~ 377
- 14 Liang M, Zhi L. *J Mater Chem*, 2009, 19: 5871 ~ 5878
- 15 Luo B, Liu S, Zhi L. *Small*, 2012, 8: 630 ~ 646
- 16 Dreyer D R, Park S, Bielawski C W, Ruoff R S. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 228 ~ 240
- 17 Chua C K, Pumera M. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 291 ~ 312

- 18 Zhi L, Wu J, Li J, Kolb U, Müllen K. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 2120 ~ 2123
- 19 Zhi L, Wang J, Cui G, Kastler M, Schmaltz B, Kolb U, Jonas U, Müllen K. *Adv Mater*, 2007, 19: 1849 ~ 1853
- 20 Yoo E, Kim J, Hosono E, Zhou H-S, Kudo T, Honma I. *Nano lett*, 2008, 8: 2277 ~ 2282
- 21 Yang S, Feng X, Zhi L, Cao Q, Maier J, Müllen K. *Adv Mater*, 2010, 22: 838 ~ 842
- 22 Wu Z-S, Ren W, Xu L, Li F, Cheng H-M. *ACS nano*, 2011, 5: 5463 ~ 5471
- 23 Wang H, Zhang C, Liu Z, Wang L, Han P, Xu H, Zhang K, Dong S, Yao J, Cui G. *J Mater Chem*, 2011, 21: 5430 ~ 5434
- 24 Wang B, Li X, Luo B, Yang J, Wang X, Song Q, Chen S, Zhi L. *Small*, 2013, 9: 2399 ~ 2404
- 25 Xu Y, Sheng K, Li C, Shi G. *J Mater Chem*, 2011, 21: 7376 ~ 7380
- 26 Song Q, Jia Y, Luo B, He H, Zhi L. *Small*, 2013, 9: 2460 ~ 2465
- 27 Wan S, Gándara F, Asano A, Furukawa H, Saeki A, Dey S K, Liao L, Ambrogio M W, Botros Y Y, Duan X, Seki S, Stoddart J F, Yaghi O M. *Chem Mater*, 2011: 4094 ~ 4097
- 28 Côté A P, El-Kaderi H M, Furukawa H, Hunt J R, Yaghi O M. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 12914 ~ 12915
- 29 Côté A P, Benin A I, Ockwig N W, O'Keeffe M, Matzger A J, Yaghi O M. *Science*, 2005, 310: 1166 ~ 1170
- 30 Cooper A I. *Adv Mater*, 2009, 21: 1291 ~ 1295
- 31 Jiang J-X, Su F, Niu H, Wood C D, Campbell N L, Khimyak Y Z, Cooper A I. *Chem Comm*, 2008: 486
- 32 Jiang J X, Trewin A, Adams D J, Cooper A I. *Chem Sci*, 2011, 2: 1777 ~ 1781
- 33 Schwab M G, Fassbender B, Spiess H W, Thomas A, Feng X, Müllen K. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 7216 ~ 7217
- 34 Schmidt J, Werner M, Thomas A. *Macromolecules*, 2009, 42: 4426 ~ 4429
- 35 Schmidt J, Weber J, Epping J D, Antonietti M, Thomas A. *Adv Mater*, 2009, 21: 702 ~ 705
- 36 Fogel Y, Zhi L, Rouhanipour A, Andrienko D, Ra der H J, Müllen K. *Macromolecules*, 2009, 42: 6878 ~ 6884
- 37 Cai J, Ruffieux P, Jaafar R, Bieri M, Braun T, Blankenburg S, Muoth M, Seitsonen A P, Saleh M, Feng X, Müllen K, Fasel R. *Nature*, 2010, 466: 470 ~ 473
- 38 Zhi L, Müllen K. *J Mater Chem*, 2008, 18: 1472 ~ 1484
- 39 Feng X, Liang Y, Zhi L, Thomas A, Wu D, Lieberwirth I, Kolb U, Müllen K. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 2125 ~ 2129
- 40 Zhi L, Wu J, Li J, Stepputat M, Kolb U, Müllen K. *Adv Mater*, 2005, 17: 1492 ~ 1496
- 41 Liang Y, Feng X, Zhi L, Kolb U, Müllen K. *Chem Comm*, 2009: 809 ~ 811
- 42 Tracz A, Jeszka J K, Watson M D, Pisula W, Müllen K, Pakula T. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 1682 ~ 1683
- 43 Kuhn P, Antonietti M, Thomas A. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 3450 ~ 3453
- 44 Ren S, Bojdys M J, Dawson R, Laybourn A, Khimyak Y Z, Adams D J, Cooper A I. *Adv Mater*, 2012, 24: 2357 ~ 2361
- 45 Kuhn P, Forget A, Su D, Thomas A, Antonietti M. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 13333 ~ 13337
- 46 Hao L, Luo B, Li X, Jin M, Fang Y, Tang Z, Jia Y, Liang M, Thomas A, Yang, J. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 9747 ~ 9751
- 47 Liang H W, Guan Q F, Zhu-Zhu L-T S, Yao H B, Lei X, Yu S H. *NPG Asia Mater*, 2012, 4: e19
- 48 Chen L F, Huang Z H, Liang H W, Yao W T, Yu Z Y, Yu S H. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 3331 ~ 3338
- 49 Chen L F, Huang Z H, Liang H W, Guan Q F, Yu S H. *Adv Mater*, 2013, 25: 4816 ~ 4816
- 50 Zhang Y, Zhang L, Zhou C. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 2329 ~ 2339
- 51 Li X, Cai W, An J, Kim S, Nah J, Yang D, Piner R, Velamakanni A, Jung I, Tutuc E. *Science*, 2009, 324: 1312 ~ 1314
- 52 Zhou H L, Yu W J, Liu L X, Cheng R, Chen Y, Huang X Q, Liu Y, Wang Y, Huang Y, Duan X F. *Nat Commun*, 2013, (4): doi: 10. 1038/ncomms3096
- 53 Wang B, Li X, Zhang X, Luo B, Jin M, Liang M, Dayeh S A, Picraux S, Zhi L. *ACS nano*, 2013, 7: 1437 ~ 1445
- 54 Wang B, Li X, Luo B, Zhang X, Shang Y, Cao A, Zhi L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 6467 ~ 6472
- 55 Luo B, Wang B, Li X, Jia Y, Liang M, Zhi L. *Adv Mater*, 2012, 24: 3538 ~ 3543
- 56 Bunch J S, Verbridge S S, Alden J S, van der Zande A M, Parpia J M, Craighead H G, McEuen P L. *Nano Lett*, 2008, 8: 2458 ~ 2462
- 57 Fischbein M D, Drndic M. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 113107 ~ 113110
- 58 Jiang D, Cooper V R, Dai S. *Nano Lett*, 2009, 9: 4019 ~ 4024
- 59 Bieri M, Treier M, Cai J, Ait-Mansour K, Ruffieux P, Gröning O, Gröning P, Kastler M, Rieger R, Feng X. *Chem Comm*, 2009: 6919 ~ 6921
- 60 Li Y, Zhou Z, Shen P, Chen Z. *Chem Comm*, 2010, 46: 3672 ~ 3674
- 61 Sanderson K. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 2876 ~ 2877
- 62 Bai H, Li C, Shi G. *Adv Mater*, 2011, 23: 1089 ~ 1115
- 63 Wu D, Zhang F, Liu P, Feng X. *Chem Eur J*, 2011, 17: 10804 ~ 10812
- 64 An X, Simmons T, Shah R, Wolfe C, Lewis K M, Washington M, Nayak S K, Talapatra S, Kar S. *Nano Lett*, 2010, 10: 4295 ~ 4301
- 65 Xu B, Yue S, Sui Z, Zhang X, Hou S, Cao G, Yang Y. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 2826 ~ 2830
- 66 Lin Z, Liu Y, Yao Y, Hildreth O J, Li Z, Moon K, Wong C P. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 7120 ~ 7125
- 67 Fang Y, Luo B, Jia Y, Li X, Wang B, Song Q, Kang F, Zhi L. *Adv Mater*, 2012, 24: 6348 ~ 6355
- 68 Reddy A L M, Srivastava A, Gowda S R, Gullapalli H, Dubey M, Ajayan P M. *ACS Nano*, 2010, 4: 6337 ~ 6342

- 69 Ma C, Shao X, Cao D. *J Mater Chem*, 2012, 22: 8911 ~ 8915
- 70 Zhu Y, Murali S, Stoller M D, Ganesh K, Cai W, Ferreira P J, Pirkle A, Wallace R M, Cychosz K A, Thommes M. *Science*, 2011, 332: 1537 ~ 1541
- 71 Ning G, Fan Z, Wang G, Gao J, Qian W, Wei F. *Chem Comm*, 2011, 47: 5976 ~ 5978
- 72 Wang X L, Jiao L Y, Sheng K X, Li C, Dai L M, Shi G Q. *Sci Rep*, 2013, (3): DOI:10. 1038/srep01996
- 73 Zhao X, Hayner C M, Kung M C, Kung H H. *Adv Energy Mater*, 2011, 1: 1079 ~ 1084
- 74 Terrones M. *ACS NANO*, 2011, 4: 1775 ~ 1781
- 75 Kosynkin D V, Higginbotham A L, Sinitskii A, Lomeda J R, Dimiev A, Price B K, Tour J M. *Nature*, 2009, 458: 872 ~ 877
- 76 Higginbotham A L, Kosynkin D V, Sinitskii A, Sun Z, Tour J M. *ACS Nano*, 2010, 4: 2059 ~ 2069
- 77 Terrones M. *ACS Nano*, 2010, 4: 1775 ~ 1781
- 78 Elías A L, Botello-Méndez A R, Meneses-Rodríguez D, González V, Ramírez-González D, Cí L J, Muñoz-Sandoval E, Ajayan P M, Terrones H, Terrones M. *Nano Lett*, 2010, 10: 366 ~ 372
- 79 Kim K, Sussman A, Zettl A. *ACS Nano*, 2010, 4: 1362 ~ 1366
- 80 Cano-Márquez A G, Rodríguez-Macías F J, Campos-Delgado J, Espinosa-González C G, Tristán-López F, Ramírez-González D, Cullen D A, Smith D J, Terrones M, Vega-Cantú Y I. *Nano Lett*, 2009, 9: 1527 ~ 1533
- 81 Terrones M. *Int Mater Rev*, 2004, 49: 325 ~ 377
- 82 Yang Z, Liu M, Zhang C, Weng W T, Liu T, Peng H. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 3996 ~ 3999
- 83 Lin J, Peng Z, Xiang C, Ruan G, Yan Z, Natelson D, Tour J M. *ACS Nano*, 2013, 7: 6001 ~ 6006

Synthesis and Applications of Graphenal Polymer

Qi Song, Xiang-long Li, Long Hao, Lin-jie Zhi *

(*National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190*)

Abstract Graphene is a two dimensional honeycomb-like framework constructed by pure sp^2 -carbon atoms which exhibits extraordinary electronic and heat transport properties. Meanwhile, polymers are chain-like or network-like macromolecules formed by a series of monomers containing numerous heteroatoms (*e. g.*, H, O, N) and also functional groups. Due to the large specific surface area and excellent electrical properties of graphene, various high-performance graphene-based energy storage devices including lithium ion batteries and supercapacitors have been frequently demonstrated. Whilst, thanks to controllable structures and ultra-high surface areas, microporous polymers show potential in applications such as gas storage, catalysis and sensing. Recently, numerous transitional intermediates lying between graphene and polymers have attracted intense interest, being a new star in energy storage applications. Within this kind of nanomaterials, numerous graphene-like subunits are organically interconnected by small organic and/or polymeric fractions, forming diverse porous structures. With such structural characteristics, they are of well-designed combination of electron transport channels and ion transport channels, showing great potential in energy storage applications. Combined with recent progress made by our group and also others, we outline two representative approaches (bottom-up and top-down) for the synthesis of these novel materials (denoted as graphenal polymers), as well as exemplify their potential applications.

Keywords Graphene, Polymer, Graphenal polymer, Bottom-up, Top-down

* Corresponding author: Lin-jie Zhi, E-mail: zhilj@nanoctr.cn