



前沿指导

PIONEER GUIDANCE

石墨烯研究进展概述

◎ 文/郭增辉

碳是自然界普遍存在而又特殊的元素，它可以形成莫氏硬度最高的金刚石，也可以形成质地松软的石墨。与硅原子相比较，碳原子具有更小的半径和更加丰富的成键方式（4个单键；2个单键和1个双键；1个单键和1个三键；2个双键；）。碳原子与其他原子之间，可以形成链状和环状结构，进而形成种类繁多、复杂多样的无机物和有机化合物材料。随着碳材料的研究不断深入，尤其是碳纳米材料如碳纳米管、碳纳米纤维和碳纳米球，碳材料在力学、热学、电学和磁学等方面都具有硅材料无可比拟的优良性能，有望取代硅基材料运用到航空航天、计算机半导体、通信、自动化、生命科学等领域中。因此，科学家也预言人类将在21世纪正式进入“碳时代”。

作为构成碳纳米材料的基本单元，石墨烯的发现与研究极有可能掀起一场席卷全球的颠覆性新技术新产业革命。

石墨烯的理论研究始于1947年，迄今已有近70年的历史。但直到2004年，英国曼彻斯特大学物理学教授Andre Geim及其学生Konstantin Novoselov利用胶带物理分离法在实验室获得石墨烯，并迅速引发科学界、政界和商界的兴趣。近年来，石墨烯迅速成为材料科学、化学、物理学、生命科学等领域的研究热点。美国著名的《Science》杂志，将“石墨烯研究取得新进展”列为2009年十大科技进展之一。Geim和Novoselov也因发现石墨烯获得2010年诺贝尔物理学奖。美国、欧盟、日本、中国等国家和地区也将石墨烯视为战

略资源，成立石墨烯研究中心并资助了相关研究项目。本文首先介绍石墨烯的结构和性质、石墨烯应用研究和制备方法的研究进展，随后简要介绍我国在石墨烯研究领域研究情况及石墨烯的应用所面临的问题和挑战。

1 石墨烯的结构和性质

石墨烯，又名“单层石墨片”是由 sp^2 杂化连接的碳原子以类似苯六元环结构紧密排列构成的二维晶体。其厚度只有一个碳原子的厚度（仅为0.35nm），是目前发现的在自然界状态下可以稳定存在的厚度最薄的二维材料。石墨烯是构成其它碳纳米材料的基本单元，它可以翘曲形成球状或者管状的富勒烯，卷曲形成一维的碳纳米纤维，也可以

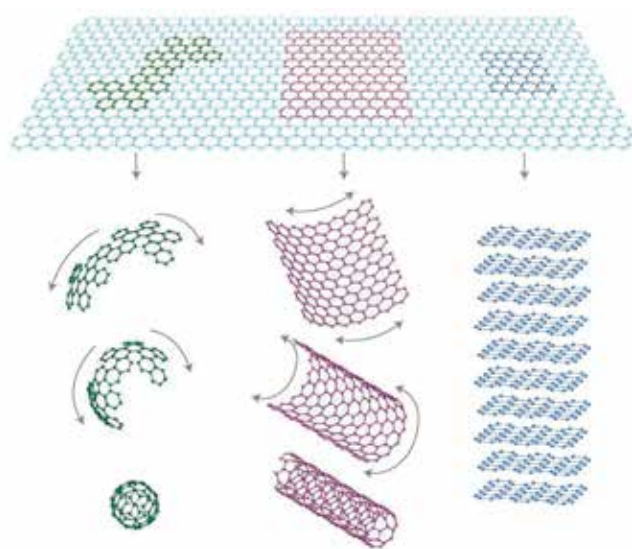


图1：石墨烯（第一排）及碳纳米材料结构示意图（第二排从左到右分别为富勒烯，碳纳米纤维和石墨）

在空间上堆叠形成石墨（如图1）。对石墨烯进行扫描电镜成像显示，石墨烯各个碳原子之间的连接十分紧密，目前还没有发现有碳原子缺失的情况。石墨烯的表面并不完全平整，会出现一定高度、规律性的褶皱。这种单层、碳原子二维结构赋予石墨烯丰富而又优异的物理化学性质。石墨烯的强度达到130GPa，是钢的100多倍，是已测试材料中最高的。石墨烯碳原子之间的排列紧密，连最小气体分子氦都无法穿透，其理论比表面积高达 $2.6 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{g}$ ，是活性炭材料的2-3倍，具有极强的吸附能力。石墨烯具有优异的导热性能，其热导率可达 $5 \times 10^3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，是金刚石热导率的3倍。在室温下，石墨烯的电子迁移率高达 $1.5 \times 10^4 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ，其传递电子的速率比已知的任何导体都快，且具有很强的抗干扰能力。石墨烯不溶于水，但具有良好的生物相容性。此外，石墨烯具有室温

量子霍尔效应、优异的量子隧道效应及室温铁磁性等特殊性质。这些优异性能极大地拓展了石墨烯的应用前景。

2 石墨烯的应用

石墨烯以其特殊的二维结构、小比重、高比表面积、优异的导电导热性能和力学性能，成为物理、化学、材料科学领域的研究热点，并越来越多的应用到能源、计算机晶体管、生物科学和环境污染治理等领域。

2.1 石墨烯电池

电池的充放电是阳离子在电极材料中结合与分解的过程。理论上，电极材料中孔洞越多，阳离子的交换过程就越迅速，电池充放电速度越快。石墨烯具有碳原子组成的网状结构，孔洞结构非常发育，是一种理想的电极材料。石墨烯电池就是利用锂离子在石墨烯表面和电极之间快速大量穿梭运动的特性，开发出的一

种新能源电池，这种新电池不仅外型小巧、单位能量密度高，还可以大大压缩电池的充电时间。美国俄亥俄州Nanotek仪器公司开发出的石墨烯电池，可以把数小时的充电时间压缩到短短不到一分钟。西班牙Graphenano公司研制出首例石墨烯聚合材料电池，其储电量是目前市场最好产品的三倍，用此提供电力的电动车最多能行驶1000公里，而其充电时间不到8分钟。科学家们预言，石墨烯电池在不久的将来从根本上改变电池的性能，大大提升智能设备和电动车续航能力。

2.2 石墨烯晶体管材料

石墨烯最具潜力的应用就是成为硅基半导体材料的替代品。石墨烯具有极低的电阻率和很高的电子迁移率。研究表明，电子在石墨烯中传导速率可达 10^6 m/s ，远远大于一般硅基半导体材料的电子传导速率。这意味着，与传统的硅基半导体材料相比，石墨烯晶体管材料具备更快的处理速度、更低的发热量和更快的散热能力。目前，硅基半导体器件的运行速度已达到GHz范围，但受限于硅基材料的散热能力和硅基材料的导电性能，硅基处理器的运算速率可提升空间非常有限；而基于石墨烯器件制成的处理器速率可达到THz，从而极大的提升计算机的处理速度。2007年，普林斯顿大学Stephen Chou及其团队研究出一种碳基晶体管，其运行速度是传统硅基晶体管的10倍，且具有更低的功耗和更大的能量输出，这项研究成果对于提升诸如手机这样的设

备性能具有重要的参考意义。除了用于晶体管的制造,石墨烯较高的导电性和透光性,也可以被用于制造液晶显示屏、触摸屏及OLED等设备。

2.3 催化剂、药物载体和生物传感器

作为多相催化反应催化剂的重要载体,碳材料如活性炭、碳纳米纤维等,能够显著提升催化剂的性能。石墨烯具有规整的二维晶体结构,是一种理想的催化剂搭载模板。Mastalir等把Pd纳米颗粒固定到氧化石墨烯上制成的复合催化剂。该复合催化剂与传统的Pd-C催化剂相比,对液相中乙炔加氢反应具有更高的催化活性。

石墨烯物理化学性质稳定,具有良好的生物相容性,植入生物体后不会产生排异反应,非常适合做药物载体。Dai等制备的聚乙二醇功能化的石墨烯,能够在血浆等生理环境下保持稳定分散。利用它作为抗肿瘤药物喜树碱衍生物(SN38)的载体,开启了石墨烯在生命科学领域的应用研究。Yang等研究了氧化石墨烯对抗肿瘤药物阿霉素(DXR)的负载效应。结果表明,氧化石墨烯对阿霉素的释放具有控制作用,这对癌症患者开展针对性的治疗具有积极意义。

石墨烯独特的碳原子二维结构,使得所有原子都在其表层面上,对外界分子的光响应和电响应都极其敏感。而嵌入生物传感器基面的石墨烯具有更大的有效表面积,信号灵敏度比一般材料提高好几个数量级,具有绝佳的

传感器性能。Robinson和Snow等报道了以石墨烯作为分子传感器对HCN、甲基膦酸二甲酯等检测限进行标定,发现石墨烯可以有效降低这些物质的检测限。

2.4 环境污染物的检测及吸附材料

石墨烯已经被广泛应用于环境分析化学研究,其特有的二维结构、 π 电子共轭结构和疏水性使其在环境有机污染物和重金属污染物吸附处理中优于其它材料。Liu等在实验室以8种氯酚为分析对象,开展了石墨烯和其它吸附材料(C18硅胶、石墨化碳、CNT材料)的吸附性能对比研究。研究表明,石墨烯对这些有机污染物具有更高的回收率。同时,石墨烯对水溶液中的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Sb^{2+} 、 Eu^{3+} 和 UO_2^{2+} 等重金属污染物具有良好的吸附效果,相对于活性炭和碳纳米管等材料,石墨烯对于大多数金属离子的吸附能力都是最强的。

3 石墨烯的主要制备方法

目前,石墨烯的合成与制备大体可以分为物理方法和化学方法两种。物理方法主要包括:机械剥离法和外延生长法;化学方法主要包括:化学气相沉积法(CVD)和氧化石墨-还原法、电化学法、电弧法、有机合成法等。

3.1 机械剥离法

机械剥离法是指通过机械力在从石墨晶体的表面剥离出石墨烯片层。石墨烯的发现者Geim

最早就是通过这种方法制备石墨烯。他采用的主要方法是用透明胶带反复剥离石墨片,直至获得厚度小于10nm的片层,最后在原子力显微镜下挑选出厚度仅有几个单原子层厚度的石墨烯片。他通过这种方法获得最大宽度达10 μm 的石墨烯片。Novoselov后来对该方法进行改进,采用微机械剥离法剥离并观测到单层石墨烯。机械剥离法操作简单,但效率和产率较低,重复性较差,不适合工业化、规模化生产。

3.2 外延生长法

外延生长法是指在单晶衬底基片上生长一层与衬底晶向一致的单晶石墨烯层的方法。外延生长制造石墨烯最常用的衬底是SiC。在温度高于1000 $^{\circ}\text{C}$ 的真空环境中,SiC中的Si原子被蒸发出来,碳原子发生重构(石墨化),可以在单晶Si面外延生长出石墨烯。这种方法外延生长的石墨烯被认为是目前制造碳基集成电路的唯一途径。除了SiC,以富含C的金属Ru面为模板,利用热循环法可以在Ru原子的填隙中实现C原子的层状生长,从而制成石墨烯。利用外延生长法,可以得到单层和双层石墨烯。

3.3 化学气相沉积法 (Chemical Vapor Deposition, CVD)

化学气相沉积是反应物质在相当高的温度、气态条件下发生化学反应,生成的固态物质沉积在加热的固态基体表面,进而制得固体材料的工艺技术。通过CVD方法,研究人员已经可以在多种金属基底(如Ru, Pt, Ir等)表面,在高温条件下将甲烷

或乙烯等分解,使碳原子在基底表面沉积形成石墨烯,再用化学腐蚀法去除金属基底即可得到独立的石墨烯片。该方法最大的优点在于可制备出面积较大的石墨烯片,目前已经可以成功的制备出尺寸达数厘米级的单层或多层石墨烯片。

3.4 氧化石墨-还原法

该方法首先用无机强酸(如浓硫酸、浓硝酸等)处理原始石墨,将强酸小分子插入石墨层间,再用强氧化剂(如 KMnO_4 、 KClO_4 等)将石墨氧化,从而得到边缘含有羧基、羟基,层间含有环氧及羰基等含氧基团的石墨氧化物。通过氧化,石墨层间距离从0.34nm扩大到约0.78nm,从而破坏原始石墨层间的范德华力。继而,通过外力剥离石墨层,得到单原子层厚度的石墨烯氧化物。再通过化学还原法、热还原法、电化学还原法等还原石墨烯氧化物,从而得到石墨烯。这种方法制备的石墨烯为独立的单层石墨烯片,产量比其他方法高,因而应用较为广泛。

3.5 电化学法

电化学法是用电化学氧化石墨棒制备石墨烯的方法。Liu等将两个高纯的石墨棒电极插入离子液体并通电,阳极石墨棒被腐蚀。离子液体中的阳离子在阴极还原形成自由基,与石墨烯片中的 π 电子结合,从而形成离子液体功能化的石墨烯片。再用无水乙醇洗涤电解槽中的黑色沉淀物并干燥即可得到石墨烯。这样方法制备的石墨烯片层大于单原子层厚度。

3.6 电弧法

Rao等介绍了一种通过电弧放电制备石墨烯的方法。给石墨电极通高压,在氢气环境中,两个石墨电极靠近一定程度时会产生电弧放电,在阴极附近可以收集到碳纳米管(CNT)和其它形式的碳物质。随着氢气的减少,CNT和其它闭合碳结构形成受阻,在反应室的内壁区域可以得到石墨烯。通过这种方法,可以得到2-4层厚的石墨烯片。

3.7 有机合成法

Qian等运用四溴吡啶酰胺在碘化亚铜和L-脯氨酸的活化下发生多分子间的偶联反应,得到含有酰亚胺基团的石墨烯纳米带。通过这种方法可以实现结构确定、无缺陷石墨烯纳米带的高效制备。

3.8 其它方法

Hamilton等利用邻二氯苯(ODCB)作为分散剂,在超声的辅助下,从微晶人造石墨、热膨胀石墨等表面成功剥离出石墨烯片;Zhang等利用四乙氧基硅烷(TEOS)作为硅源,1-吡咯十二烷基赖氨酸作为指示剂和碳源,将其分散在含有氧化剂 FeCl_3 、乙醇的氯仿中,在氮气氛围下,将1-吡咯十二烷基赖氨酸的吡咯部分氧化转变为单层石墨烯片;Jiao等利用Ar等离子体刻蚀经过甲基丙烯酸甲酯(PMMA)处理过的CNTs,可以得到带状的石墨烯。

步较晚,但发展具有得天独厚的优势。中国是石墨资源大国,据美国地质调查局2013年统计数据,目前探明的全球天然石墨储量约为7100万吨,其中我国石墨储量约为5500万吨,占全球储量的77%。随着石墨烯入选“十三五”新材料规划,石墨烯研究受到了前所未有的重视,并已开展了大量的研究工作。

一方面,积极构建以企业为主体、市场为导向、产学研相结合的石墨烯产业技术创新体系,联合国内从事石墨烯研发、产业化的法人机构,成立中国石墨烯产业技术创新战略联盟(以下简称联盟)。2013年7月成立以来,经过近3年的发展,该联盟由最初的26家扩展到现在的近百家,已基本囊括了国内石墨烯研发及产业化的主流机构,极大地促进了我国石墨烯产业的发展。

2014年2月,由鸿纳科技自主研发的全球首条千吨级的石墨烯生产线在东莞正式投产。这是世界最大的、拥有我国自主知识产权的少层石墨烯工业化量产技术的石墨烯生产线。同年,“中国石墨烯投融资联盟”、“国际石墨烯创新联盟”、“青岛国际石墨烯创新中心”等相继成立。2015年1月,中国石墨烯产业技术创新战略联盟军工应用委员会成立,开启了我中国石墨烯技术在军工领域的应用的新纪元。

中国科学院重庆绿色智能技术研究院和中国科学院宁波材料技术与工程研究院利用化学气相沉积法制造出了国内首片15英寸单层石墨烯,并成功地将石墨烯透明电极

4 我国在石墨烯研究领域的研究进展

中国在石墨烯研究领域起

应用于电阻触摸屏上,制备出7英寸的石墨烯触摸屏。2015年3月,全球首批应用该技术的石墨烯手机在重庆正式发售。

2015年10月,中国中车株洲电力机车有限公司自主研发的新一代大功率石墨烯超级电容问世。与传统活性炭电容相比,其功率提升三倍、电能运用效率更高、可运用时间更长,代表了目前世界超级电容单体技术的最高水平。目前这些超级电容已经量产并运用到广州、宁波等城市的有轨电车和无轨电车上。

另一方面,国家加大对石墨烯相关领域科研项目的资助力度。截止至2015年末,国家自然科学基金委员会陆续拨款超过3亿元用于石墨烯的科学研究,这极大地带动了科研院所、高校以及企业的研究热情,并取得了不错的科研成果。

2015年5月,南开大学化学学院周振教授及其课题组在《Journal of Applied Chemistry》上发表石墨烯电池研究成果。这种电池以石墨烯作为Li-CO₂电池的阳极、金属锂作为负极,通过吸收空气中的CO₂释放能量。

2015年12月,世界顶级学术期刊《Science》发表了中科院上海硅酸研究所黄富强研究员及其团队研制出的新型石墨烯材料研究成果。他们设计合成的一种氮掺杂的有序介孔石墨烯具有极佳的电化学储能特性,其比容量高达855 F/g。这种超级电容在性能上较铅酸、镍氢等电池有明显的竞争优势,在充放电速度上

远远优于锂电池,且可以低成本制备并实现规模生产,因此对于推动超级电容器的发展具有重要的意义。

2016年2月,国际权威学术期刊《Nature》以研究亮点的形式介绍了北京理工大学曲良体教授及其团队的石墨烯研究成果。他们开发出了由氧化石墨烯制备的特殊三维结构材料。水在经过这个材料时与石墨烯中的含氧基团发生反应,分离形成氢离子,剩下的氧基团则非均一的分布在材料中,从而产生电能并成功点亮LED灯。这项研究成果具有十分可观的应用前景。

5 石墨烯应用存在的问题及挑战

自2004年首次被发现以来,石墨烯已经成为当前物理学、化学、材料科学、生命科学等炙手可热的研究领域。随着石墨烯研究的不断深入,越来越多的石墨烯复合材料被不断研发出来,其潜在应用空间也进一步拓展。然而作为一种新型碳纳米材料,石墨烯的应用也面临着诸多问题及挑战。

首先,制约石墨烯研究和应用的关键问题是石墨烯的合成与制备工艺远未成熟,大规模商用仍需重大技术突破。目前,石墨烯的合成方法仍处于实验室研究阶段,各种方法都有其不足和局限性。机械剥离法效率低、难以制造出面积较大的石墨烯片,显然无法满足未来工业化的需求;氧化石墨还原法虽然能以较低的成本制备出大量的石墨烯,但石墨烯的电子结构和晶体

的完整性会遭到强氧化剂的严重破坏,使其电子特性受到严重影响,限制了其在微电子器件方面的应用。外延生长法和化学气相沉积法虽然能制得面积稍大且性能优异的石墨烯,但受到较高的生产成本以及制备工艺不成熟的制约,难以进行工业化、大批量的生产。因此,如何大量、低成本的制备出高质量的石墨烯材料仍是未来石墨烯研究需要攻克的技术难题。其次,潜在的环境污染风险。研究人员通过研究发现,石墨烯在地表水中非常稳定,且极易扩散。由于其对污染物有较强的吸附能力,会富集环境中的有毒、有害物质,影响污染物的迁移、转化和归趋等,造成潜在的二次环境污染和生态风险。最后,石墨烯材料缺乏硅半导体材料所具备的“带隙”属性。石墨烯在价带和导带之间没有禁止电子跃迁的间隙,无法控制电子的运动。因此,石墨烯材料若想取代硅半导体材料,就必须人工植入一个带隙,而如何在植入带隙的同时不丧失石墨烯的独特性能仍是一个亟待解决的科学难题。

作为21世纪最具潜力的碳纳米材料,石墨烯展现出了极大的潜在应用价值和科学研究意义。但石墨烯材料及其应用发展研究仍处于实验室萌芽和起步阶段,理论研究还不够深入和系统,目前还不具备商业化、规模化开发和应用的条件,人类想真正进入石墨烯时代仍任重而道远。

(作者单位:陕西省地质勘查基金管理中心)