

石墨烯的结构、性能及潜在应用

钟雨嘉 朱宏伟[†]

(清华大学材料学院 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室 北京 100084)

2018-08-20收到

[†] email: hongweizhu@tsinghua.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20181103

Structure, properties and potential applications of graphene

ZHONG Yu-Jia ZHU Hong-Wei[†]

(State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

摘要 石墨烯是一种二维零带隙半金属材料,近年来受到学术界和工业界的广泛关注。文章将石墨烯合成方法分为固、液、气三类并分别加以讨论,介绍了石墨烯的结构和缺陷特征及其电、光、热、力学等性能。石墨烯的应用研究主要集中在电学、力学、选择性分离膜、基底和生长衬底等方面。

关键词 石墨烯, 二维材料

Abstract Graphene is a two-dimensional semi-metal with zero bandgap and has been receiving considerable attention from both academia and industry. In this review we summarize the synthesis methods of graphene and classify them into three categories: solid, liquid and vapor states. The structure, defects and electrical, optical, thermal and mechanical properties of graphene are then discussed. The applications of graphene mainly focus on electronic and electro-mechanical devices, separation membranes, and templates/substrates.

Keywords graphene, two-dimensional materials

1 前言

石墨烯是最早被合成出来的二维原子晶体,由于其具有一系列出色的性能而受到广泛关注。石墨烯的强度、刚度、弹性高,具有良好的力学性能。此外,石墨烯热导率和电子迁移率极高,且带隙可调。诸多优异的性能集中出现在一种材料中使得其在很多应用场合可代替其他材料,为相关应用领域带来一系列技术突破。

早在20世纪40年代就已经有研究者提出了石墨烯的概念,但在很长的一段时间内石墨烯的研究都仅从理论的角度开展。直至2004年,Geim等人通过机械剥离高定向热解石墨首次获得石墨

烯^[1]。石墨烯的成功制备促进了二维材料的发展。

2 合成和转移

目前,石墨烯的合成仍然是石墨烯研究中最关键的问题。尽管制备石墨烯的方法已经有多种,但是制备仍然是限制石墨烯研究和应用的主要因素。

2.1 固相法

根据碳源物相及合成环境,石墨烯的制备方法可分为固相法、液相法和气相法(图1)。其中,

固相法包括机械剥离法^[1]和SiC外延法^[2]。胶带机械剥离高定向热解石墨(图1(a))可以获得高质量石墨烯,该方法效率低且成本高。

在单晶SiC上通过真空石墨化外延生长可获得石墨烯^[2](图1(b))。所获得的外延石墨烯质量高、层数可控,可制备大尺寸的石墨烯,但由于高反应温度和SiC材料的高成本, SiC外延生长石墨烯成本很高,并且无论从产物质量上还是晶粒尺寸上都略逊于机械剥离法获得的石墨烯。

2.2 液相法

氧化还原法是一种常见的液相法制备石墨烯材料的方法,该方法成本低、产量高,但产物有缺陷。石墨烯衍生材料如氧化石墨烯(graphene oxide, GO)常用液相法制备。液相法制备的GO溶液在水中可完全分散从而获得几乎独立存在的GO层片的悬浮液(图1(d))^[3, 4]。GO溶液可在多种表面上沉积成膜,还原可得到还原氧化石墨烯(rGO)薄膜。除使用还原剂外,GO在惰性气体中加热、催化剂辅助光照或高温作用、电还原等也可以还原。原子力显微镜(AFM)的热针尖^[5]、激光束^[6]和脉冲微波^[7]可以实现精细的局部GO还原(图1(e))。通过加热AFM探针进行热化学纳米光刻可以获得纳米尺度图样化的rGO,不会造成探针的磨损和样品的破损。rGO图样的宽度可控制在12—20 μm。激光辐照还原也可以实现rGO图样化。热探针还原和激光还原GO具有可靠、清洁、快速、易操作的优点。

除了氧化还原方法之外,在有机溶剂中剥离石墨也可以获得石墨烯^[8]。例如,将石墨分散在N-甲基吡咯烷酮(NMP)、乙酰二甲胺(DMA)、γ-丁内酯(GBL)和1,3-二甲基-2-咪唑啉酮(DMEU)等溶剂中超声剥离可获得少层石墨烯。

2.3 制备石墨烯纳米条带

石墨烯是一种二维零带隙半金属材料。为了将其应用于电子器件中,首先要做的是打开带隙,使其表现出半导体特性。由于量子限域效应

和边界效应,石墨烯纳米条带(GNRs)具有一定的带隙($E_g \sim 1/w^\alpha$,其中 w 是GNRs条带宽度, α 是常数)。当 w 小于10 nm时,GNRs具有带隙($E_g > 0.3$ eV)从而表现出半导体特性^[9]。采用化学超声法可以制得GNRs,例如,将膨胀石墨超声分散在有机溶剂中制得剥离的石墨悬浮液,进一步离心即可获得GNRs^[9]。该方法制得的GNRs较窄,但产率较低且宽度不可控。

光刻石墨烯薄膜是一种获得宽GNRs的常用方法^[10],但图样化光刻制得的GNRs的宽度和平整度有限。碳纳米管(CNTs)可以被看成GNRs无缝卷曲而成的筒状结构,一种思路是切开CNTs来制备GNRs。将CNTs局部嵌入聚合物中,然后采用等离子刻蚀一定厚度可得到GNRs(图1(c))。如果初始的CNTs直径小且手性确定,则可获得宽度和边缘类型可控的GNRs。该方法可大量制

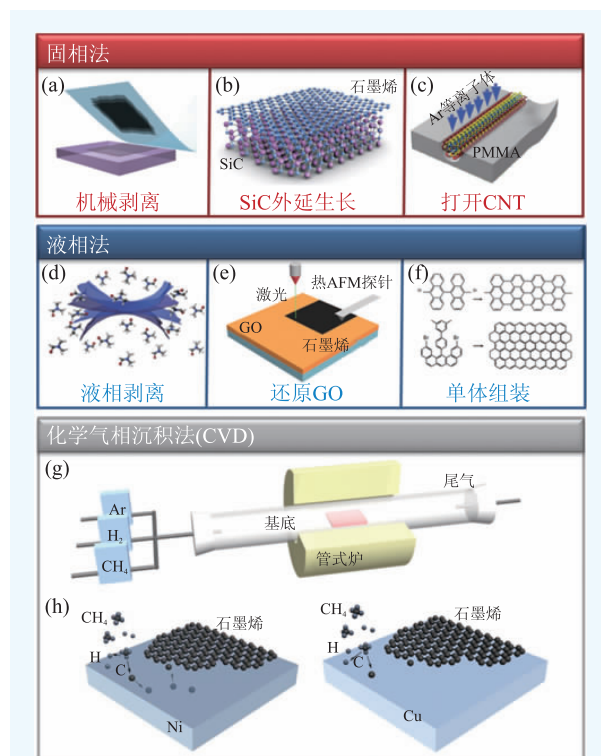


图1 石墨烯的制备 (a—c)固相法: (a)机械剥离法^[1, 24]; (b) SiC上外延生长^[2, 24]; (c)等离子体刻蚀打开CNTs获得石墨烯纳米条带^[11]; (d—f)溶液法: (d)液相剥离获得氧化石墨烯片^[24]; (e)通过热AFM针尖和激光还原GO^[5, 6]; (f)单体组装获得不同形貌的GNRs^[14, 15]; (g)CVD装置示意图; (h)CVD生长机制: 甲烷裂解产生碳; Ni基底溶解和析出碳(左), 铜基底吸附碳(右); 石墨烯的后续生长

备形貌规则、结构可控、带隙可调的GNRs^[11]。将硅基底上的单层石墨烯在150℃长时间加热可以实现GNRs的剥离。热活化导致石墨烯的自发滑动、撕裂和剥落,进而形成GNRs^[12]。在溶液中氧化纵向切割多壁CNTs可产生条带结构,随后借助化学还原可以获得GNRs并恢复导电特性。该方法多生成锯齿型边缘的GNRs,但无法获得特定的结构^[13]。

自下而上是另一种制备石墨烯纳米条带的思路,前驱体分子耦合为线性对位聚苯后通过脱氢环化可以获得原子级精度的GNRs(图1(f))^[14, 15]。选择不同的前驱体分子可制得直条或V形的扶手椅型石墨烯条带。由于聚合仅发生在扶手椅方向,苯基脱氢环化无法形成锯齿型GNRs。以U形的二苯二蒽为前驱体,利用其基团顶部的卤素基团及基团中部的二甲基-联苯,聚合和脱氢环化后成功合成了锯齿型边缘的GNRs。近期,通过选取含有特定基团的前驱体分子在一定条件下脱氢环化,获得带有磁性边缘态的GNRs,可用于离域磁边缘态和自旋电子动力学以及自旋-环境相互作用等研究^[16]。至今,通过选择不同的前驱体分子进行聚合和脱氢环化可控制石墨烯纳米条带的拓扑结构、边缘和宽度。除了基于脱氢环化的反应之外,以六方氮化硼为模板进行化学气相沉积也可实现高质量的石墨烯纳米条带生长,这种面内外延的GNRs宽度可控且边缘平整^[17]。

2.4 气相法

石墨烯应用于电子器件的先决条件是获得高质量、大面积的石墨烯,无论液相法还是机械剥离法都很难获得。但通过化学气相沉积(CVD)可以获得大面积单层、双层或多层石墨烯薄膜^[18]。典型的CVD装置如图1(g)所示。因甲烷等气态碳源限制了可用碳源种类,一些廉价易得的固态碳源(如蔗糖和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA))^[19]用于生长石墨烯,以铜或镍为基底,反应温度在800—1000℃可以获得厚度可控的石墨烯,而且可同时实现可控掺杂。CVD法原材料选择灵活,是一种获得大面积高质量石墨烯的有效方式。但CVD生

长过程通常要耗费几个小时,效率较低,生长过程和后续转移过程会在石墨烯中引入缺陷。1000℃的生长温度导致石墨烯生长能耗高,在转移过程中需将金属基底刻蚀去除,基底难以重复利用造成浪费。综合以上原因,CVD法生长石墨烯的成本高于液相法。

CVD制备石墨烯的生长机制(图1(h))与基底密切相关,镍基底和铜基底上石墨烯的生长机制不同。对于镍基底,由于高温下Ni中碳的溶解度较大,在高温区碳源在Ni的催化作用下分解成活性碳原子,固溶在Ni中,以适当的冷却速度降温的过程中碳在Ni中的溶解度下降,碳原子析出,在Ni基底表面形成石墨烯^[20]。而碳原子在Cu中几乎不溶,碳源经铜催化裂解为碳原子后,直接沉积在铜表面而结晶生成石墨烯^[18]。在附着氢的锗基底上可以CVD生长无褶皱的单层单晶石墨烯,且基底可重复利用^[21]。在CVD过程中可调控的参数包括C/H比例、基底质量、温度和压力等,藉此可改变石墨烯的质量和厚度等特性。对于Cu表面生长石墨烯来说,氧可以钝化铜而抑制石墨烯形核,且氧具有脱氢作用,石墨烯边缘处结合的氢原子在有氧的情况下易脱除,暴露出的石墨烯边缘碳原子使新裂解的碳源与石墨烯边缘结合,从而促进石墨烯生长^[22]。在这种情况下,抑制石墨烯生长的主要因素是碳源的扩散,获得的石墨烯通常为树枝晶,属于扩散限制机制。在反应环境中无氧的情况下,生长的限制因素是新生碳源与原有石墨烯边缘结合所需跨过的能垒,属于依附限制,石墨烯晶片形状为六边形或圆形。

具有周期性纳米孔的三维石墨烯结构也受到广泛关注。作为一种微孔硅酸铝晶体,沸石是一种构建三维石墨烯结构的理想模板。将镧离子添加至沸石孔洞中可以降低乙烯和乙炔的裂解碳化温度,因此,在镧离子的作用下石墨烯选择性生长在沸石模板的内部而不沉积在沸石表面^[23]。

2.5 转移

石墨烯在任意基底上的完整转移是实现石墨烯在电子等领域实际应用的关键技术。对于CVD

生长的石墨烯，通常采用聚二甲基硅氧烷(PDMS)转印法和浮动转移法实现转移^[20]。Ni、Cu基底用FeCl₃、Fe(NO₃)₃、(NH₄)₂S₂O₈溶液刻蚀去除。PDMS用于保护石墨烯薄膜，尤其是对于那些没有连续成膜的石墨烯晶片，PDMS保护法可以实现有效转移。将目标基底SiO₂/Si先用N₂等离子体处理，形成“鼓泡源”，当Cu被刻蚀掉后N₂在石墨烯和SiO₂/Si基底之间形成毛细桥，从而保证石墨烯薄膜仍然依附在SiO₂/Si基底上^[25]。这种直接面对面转移的方法降低了转移过程中产生的缺陷，而且在半导体生产线中非常适用。SiC外延生长的石墨烯可以用金属粘附实现转移，石墨烯在不同金属上结合力不同，可以选择结合力适当的两种金属来实现选择性剥离^[26]。这种干法转移降低了SiC片的消耗，且可控制所转移石墨烯的层数。类似地，还有一种图案化石墨烯薄膜的方法，即将Zn以特定图案溅射至多层石墨烯上，采用HCl清洗Zn的过程中将一层石墨烯去除，从而实现石墨烯的图案化^[27]。

2.6 结构和形貌

石墨烯是单原子层蜂窝状碳原子构成的二维材料，碳原子为sp²杂化，碳原子p轨道上剩余的一个电子共同构成大π键。由碳原子sp²键构成的σ键使石墨烯具有结构稳定性和柔性。理论研究表明，热扰动会破坏长程有序的二维晶格，因此很长一段时间内石墨烯的结构都被认为不可能实际存在。2004年发现石墨烯之后，微观结构表征表明，石墨烯存在弹性褶皱(图2(a))，这些弹性褶皱通过调控键长来抵抗热扰动，从而保证了宏观二维石墨烯的稳定存在^[28]。对于双层石墨烯(BLG)来说，位错处的屈曲完全消除两层的残余拉应力和压应力。当以云母等原子级平坦表面作为石墨烯的基底时，其初始波纹会受到界面相互作用力的强烈抑制^[29]。

石墨烯边缘分为锯齿型和扶手椅型边缘(图2(b))。锯齿型的石墨烯纳米条带呈金属性，而扶手椅型石墨烯纳米条带既可以呈金属性也可以呈

半导体性。通过球差校正透射电镜和模拟对比分析SLG边缘的原子，在长期辐照过程中，碳原子的重构状态表明锯齿型边缘更为稳定^[30]。氮原子能量损失谱可获得石墨烯边缘处碳原子的大量化学信息^[31]。

当相邻的晶畴取向不同时，形成石墨烯晶界(GBs)。石墨烯的晶界在初始生长阶段通过岛状晶畴结合产生。具有原子分辨率的球差校正环形暗场扫描透射电子显微镜(ADF-STEM)可以观察到石墨烯晶片是由五元—七元环对构成的晶界缝合起来的(图2(c))^[32]。光分解水产生的羟基倾向于与石墨烯晶界结合，而氧气则通过晶界穿过石墨烯薄膜对Cu基底实现氧化，Cu基底上被氧化的位置即为石墨烯晶界^[33]。由于晶界的结构与晶片内不同，晶界会改变石墨烯的性能。多晶石墨烯的缺陷密度和强度受晶界夹角影响。具有大夹角晶界的石墨烯同小夹角样品相比，具有更高的强度，大晶界夹角多晶石墨烯的强度与初始石墨烯相近。原子力显微镜纳米压痕结果表明，结合良好的晶界不会影响石墨烯的力学性能。当石墨烯晶片边缘交叠而不是共价连接，则晶界强度差，但导电性能会优于良好共价结合的晶界。与交叠晶界相反，当晶片间存在微小的间隙时，其导电性会明显下降^[34]。

热力学第二定律指出，晶体材料会出现一定

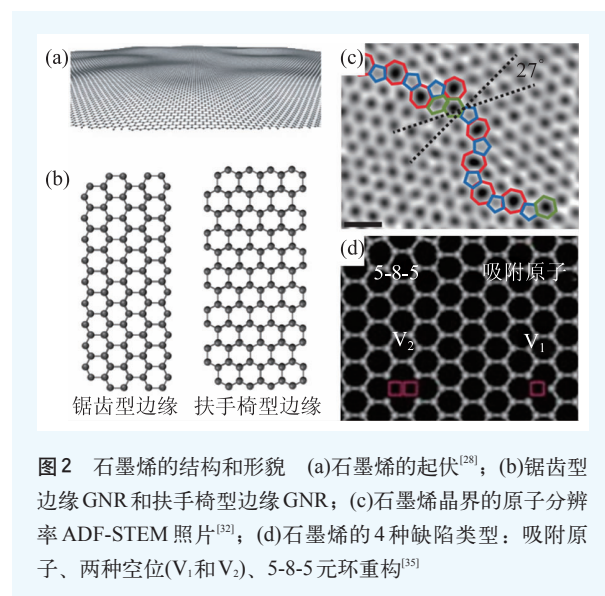


图2 石墨烯的结构和形貌 (a)石墨烯的起伏^[28]；(b)锯齿型边缘GNR和扶手椅型边缘GNR；(c)石墨烯晶界的原子分辨率ADF-STEM照片^[32]；(d)石墨烯的4种缺陷类型：吸附原子、两种空位(V₁和V₂)、5-8-5环重构^[35]

的无序状态，材料中最常见的无序状态是缺陷，而材料的大部分性能都受缺陷影响。对于石墨烯来说，可以利用缺陷来调控其结构和性能。最初确定石墨烯中存在缺陷是通过原位高分辨透射电子显微镜(HRTEM)观察到石墨烯溅射前后的原子排布变化，通过与模拟结果对比证明了缺陷存在(图2(d))^[35]。除了零维点缺陷之外，一维缺陷位错也是影响材料特性的一个重要因素。可以将单层石墨烯中的五元—七元环对视为位错，Warner等人研究了石墨烯中的位错的运动、相互作用和应力场。刃型位错会导致C—C键伸长或压缩±27%、产生切应力并使晶格旋转^[36]。由于BLG没有层错能，BLG基面位错使堆垛方式从AB变为AC^[37]。

3 性能

3.1 电学性能

石墨烯的碳原子 sp^2 杂化构成 σ 键，碳原子p轨道上剩余的一个电子构成大 π 键。在1个石墨烯单胞中，3个 σ 态电子形成较低的价态，而离域 π 和 π^* 态形成最高占据价态和最低未占据导带^[38]。石墨烯是零带隙半金属材料，导带和价带呈锥形分布交于狄拉克点(图3(a))^[39]。由于电子在狄拉克点线性分布，此处有效质量 $m^*=0$ 。考虑到准粒子之间的相互作用，Dirac谱重构，重构的Dirac谱包含多个交点：纯电荷带间交点、纯等离子体带间交点以及电荷带和等离子带之间的环形交点^[40]。石墨烯载流子的速度与量子化能量无关，因此Landau能级不等距。石墨烯中的电子被二维薄膜限制，可观察到反常量子霍尔效

应(QHE)(图3(b))^[41]。

石墨烯边缘决定其电学和磁学性能。锯齿型GNRs表现出零带隙半金属的特点，为自旋电子学的研究提供了一个平台^[30]。扶手椅型GNRs是窄带隙半导体(图3(c))^[9]。调整石墨烯边缘获得特定的晶体取向可以提高磁序。窄锯齿型GNRs(5 nm)是反铁磁性半导体，宽锯齿型GNRs(>8 nm)是铁磁性半金属^[42]。

石墨烯的电学性能受其六边形层状对称性影响。在翻转对称的石墨烯超晶格中可以观察到拓扑电流^[43]。双层石墨烯由于载流子的相互作用导致对称性破坏^[44]。当双层石墨烯Bernal堆垛时，BLG带隙为零。石墨烯层扰动^[38]、吸附掺杂或者施加强栅压都能打开BLG带隙(图3(d))^[44]。双层石墨烯层间扭转角会影响能带形状^[45]。利用电—机械特性可以调控石墨烯电学性能，应变可以在石墨烯

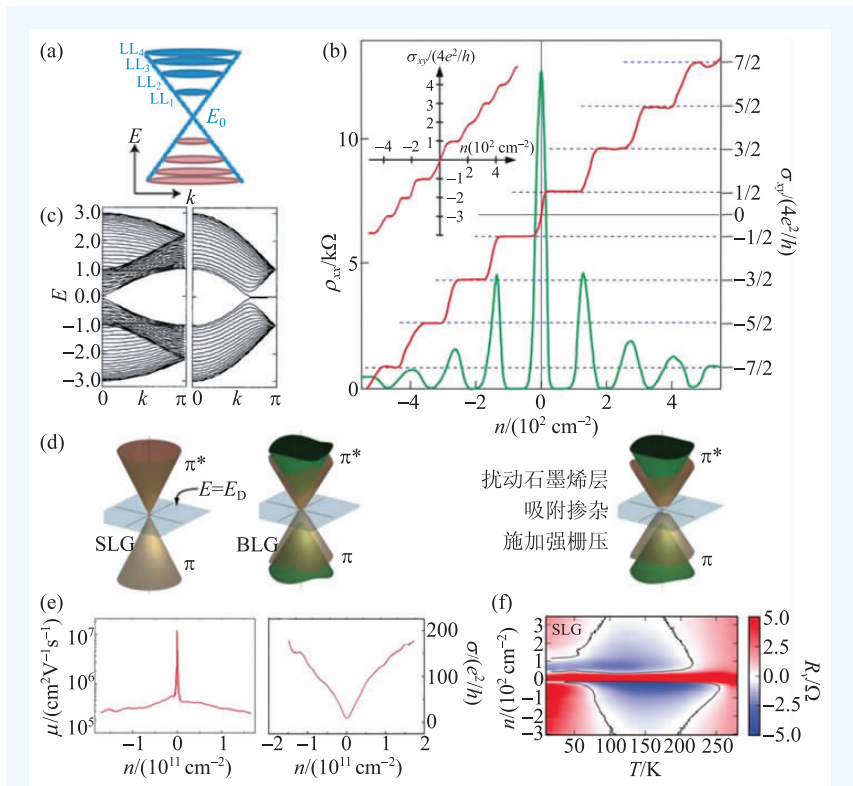


图3 石墨烯的电学性能 (a)具有量子化Landau能级的石墨烯电子结构，导带和价带呈锥形分布，交于狄拉克点^[39]；(b)石墨烯中无质量狄拉克费米子的量子霍尔效应^[41]；(c)扶手椅型(左)和锯齿型(右)GNRs的能带结构^[42]；(d)单层石墨烯(SLG)和对称双层石墨烯(BLG)的电子结构。扰动、吸附掺杂和强栅压改变石墨烯的带隙^[44]；(e)电子迁移率 μ 和电导率 σ 随载流子浓度 n 的变化^[47]；(f)单层石墨烯内电子运动的阻力分布图^[51]

中引起300 T的伪磁场,应变改变磁场从而调控石墨烯的电子结构^[46]。

高度掺杂的石墨烯方阻仅30 Ω/sq 。悬浮SLG在电子浓度(n)为 $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 时电子迁移率(μ)为 $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (图3(e))^[47]。CVD生长的SLG转移到 SiO_2 表面后^[20]电子迁移率和载流子浓度分别是 $\mu=3700 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $n=5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 。电导率 $\sigma=ne\mu$ 同时由迁移率和载流子浓度控制。石墨烯的电子迁移率高于铜,而载流子浓度远低于铜。掺杂可以提高石墨烯的载流子浓度,单个氮原子掺杂剂对SLG电子结构的影响仅在几个晶格间距,表明掺杂在保持石墨烯质量的同时增加了载流子浓度^[48]。两个超导电极夹住的石墨烯结在磁场作用下,即使电荷密度为零仍然有超电流^[49]。石墨烯表现出弹道运输的特性^[50],这表明散射仅发生在量子布里渊区边界,SLG和BLG的低温运输光谱中观察到弹道运输。石墨烯电子—声子散射很弱而电子—电子碰撞强烈,因此石墨烯中的电子运动行为与粘性液体类似(图3(f))^[51]。纳米尺度红外成像可以研究被封装在BN中的石墨烯在低温下的等离激元极化和传播^[52],在液氮的温度下,本征等离子体传播长度可以超过10 μm 。

3.2 光学性能

石墨烯的透光度(T)和反射率(R)由公式 $T=(1+2\pi G/c)^{-2}$ 和 $R=0.25\pi^2\alpha^2 T$ 进行计算获得,其中 $G=e^2/4\hbar$ 是石墨烯中狄拉克费米子的高频电导率($\hbar=h/2\pi$, h 为普朗克常数, e 是电子电荷, c 为光速, $\alpha=e^2/\hbar c \approx 1/137$ 是描述光和相对电子之间耦合的结构常数)。石墨烯的有效结构常数 $\alpha=0.14$ 。石墨烯的反射率很小 $R<0.1\%$,SLG只有单原子厚,其吸光度可达 $(1-T) \approx \pi\alpha \approx 2.3\%$ 。每增加一层石墨烯,薄膜的透光度降低2.3%,且不受入射光波长的影响^[53]。调控栅压可以改变石墨烯的透光度^[54]。调整驱动电压可以调整石墨烯的费米能级,基于此构建了基于石墨烯的响应可调的宽波段光学调制器^[55]。由于光子是中性的,光场很难控制,但是调控石墨烯中的载流子浓度可以调控光场^[56]。

3.3 热学性能

石墨烯中碳原子结合力强,热能在传输过程中损耗小,因此石墨烯具有很高的热导率(κ),石墨烯的热导率通常使用拉曼光谱进行测试。悬浮SLG的热导率 $\kappa \approx 5000 \text{ W/mK}$ 高于钻石和石墨^[57]。在有基底支撑的情况下,晶格中的声子通过石墨烯和基底界面泄漏,而且界面处有强散射,因此悬浮SLG的热导率要高于有基底支撑的SLG。剥离的单层石墨烯在二氧化硅支撑基底上热导率^[58]为600 W/mK。通过不同方法制备的石墨烯与支撑界面的相互作用不同。

3.4 力学性能

石墨烯的力学性能是用纳米压痕仪测量纳米孔上悬浮石墨烯获得的,悬浮石墨烯的弹性模量 $E=1.0 \text{ TPa}$,强度 $\sigma_{\text{int}}=130 \text{ GPa}$ ^[59]。石墨烯的力学性能受到多种因素影响,包括缺陷、相邻晶界之间的结合质量以及晶界夹角等。通过观察超音速弹丸冲击过程中石墨烯的状态变化发现在弹丸冲击过程中MLG首先变为锥状,然后形成延伸到冲击区外侧的径向裂纹^[60]。石墨烯的摩擦力随着波纹线和外力之间的夹角变化,具有各向异性^[61]。真空中原子级匹配的GNR-Au(111)界面处GNRs和Au基底之间的摩擦力仅100 pN,意味着石墨烯和Au之间实现了超润滑^[62]。近期,原子模拟表明悬浮石墨烯的波纹会在实际接触面积没有明显变化的条件下提高总摩擦力^[63]。

3.5 化学改性

将GNRs放置在氨气中通电,电热反应可以在GNRs边缘形成C—N键从而实现N掺杂石墨烯^[64]。在石墨烯中加氢可以使材料由半金属转变为绝缘体,加氢反应导致石墨烯晶格缩短,但是仍能保持六方晶格,通过退火可以实现加氢—脱氢的可逆转变^[65]。吸附单个氢原子产生的磁矩可以控制石墨烯在原子尺度的磁性^[66]。

4 潜在应用

4.1 电学应用

纳米尺度的石墨烯也表现出和面积石墨烯相似的力学性能、化学特性和电学性能，因此石墨烯可以用来制造分子尺度的电子器件。石墨烯可以制作晶体管、场效应晶体管(FET)和集成电路^[67]中的半导体层。除此之外石墨烯也被用作电容材料和传感材料。

当石墨烯p-n结的n型区和p型区的载流子浓度完全相等时，电子流聚焦，石墨烯可以用作电子透镜^[68]。受到回音模型的启发，基于石墨烯圆形p-n结设计了电子波谐振器^[69]。石墨烯微波谐振器的频率可以通过施加栅压来调控^[70]。石墨烯阻隔器晶体管是一种具有栅控肖特基势垒的三极管器件^[71]，其开关比高达 10^5 。基于CVD石墨烯的顶栅极晶体管(图4(a))栅极长度短，性能优异并且晶体管的性能不受温度影响。基于垂直石墨烯异质的场效应隧穿晶体管利用了石墨烯态密度低的特点，只需很小的栅压变化即可大幅提升费米能级^[72]。

结合石墨烯光学和电学性能可以将其应用于光学和光电器件之中。由于石墨烯电阻低、透光

度高的特点，通常将石墨烯用作透明导电层。在无机、有机和染料敏化太阳能电池中，石墨烯同时作为透明导电窗口层和空穴传输层。石墨烯具有与氧化铟锡(ITO)相似的功函数($\chi_{\text{ITO}}=4.5\text{ eV}$)，但是成熟的透明导电材料ITO是脆性的，石墨烯的柔性使其可以用于柔性电子器件，在光发射器件和触摸屏中有望用石墨烯替代ITO。由于石墨烯带隙接近 0 eV ，可以吸收从紫外线到太赫兹的电磁波，因此基于石墨烯的光电探测器能拓宽探测光波段。除了探测光波长宽化之外，石墨烯载流子浓度高使得光电探测器具有超快响应速度。近期还有研究表明单层石墨烯在脉冲激光作用下产生的电流对电场敏感。电流方向随着电场的变化发生反转，这种反转表明光—物质相互作用从弱场(光子驱动)模式转化为强场(光场驱动)模式^[75]。

激光还原的氧化石墨烯比表面积大、导电性和力学性能较好，以其作为电极的电化学电容器电容性能优异且循环稳定性好。将垂直取向的石墨烯纳米片作为电极，构建的双电层电容器(DLCs)电阻低、电阻—电容(RC)时间常数理想、AC线性滤波性能优异，石墨烯纳米片引入大量暴露的边缘和表面，增加电极比表面积，从而可以增加电容器的电荷存储能力。在KOH活化的条件下通过微波剥离GO获得的活化微波机械剥离氧化石墨烯(a-MEGO)具有连续三维网状结构和大量纳米孔。三维网状结构使得超级电容器克服能量存储密度低和串联电阻高的问题^[76]。石墨烯FET和电感可以集成在一个SiC晶片上构成集成电路(图4(b))^[77]。Lenvendorf等人提出了一种图形化再生的方法，可以在石墨烯和六方氮化硼之间形成横向结，为石墨烯的电子应用提供基础^[77]。

在悬空的石墨烯薄膜上打一个纳米孔制成石墨烯透过电极薄膜(图4(c))，通过纳米孔阳离子和阴离子从离子溶液中转移到石墨烯背面。离子和薄膜间的相互作用受外加电场调控。在DNA通过石墨烯纳米孔时根

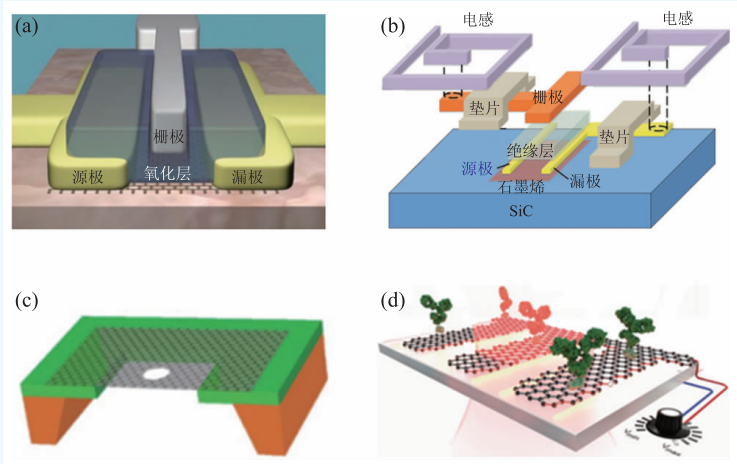


图4 石墨烯的电学应用 (a)石墨烯顶栅极晶体管^[72]；(b)石墨烯集成电路^[67]；(c)可用于分辨DNA的石墨烯透过电极^[73]；(d)石墨烯中红外生物传感器^[74]

据纳米孔对DNA的阻隔时间和石墨烯的电流变化可以分辨DNA种类^[73]。利用石墨烯的光电特性,研究者基于石墨烯的光电特性设计了中红外等离子体生物传感器(图4(d)),GNRs吸附蛋白质,在红外光束照射下GNRs增强蛋白质分子和红外光的相互作用,等离子体共振光谱可以反映蛋白质振动带,通过光谱的变化可以识别蛋白质^[74]。

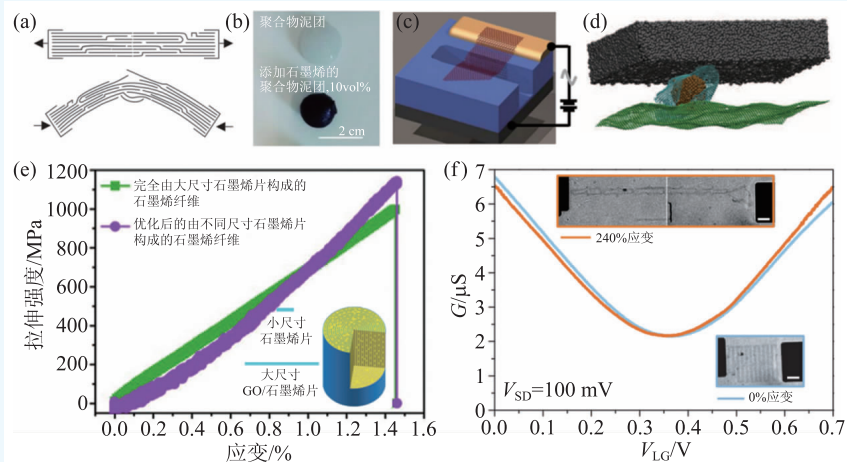


图5 石墨烯的力学应用 (a)互锁瓦片结构GO纳米片的单轴拉伸和弯曲测试示意图^[4]; (b)石墨烯-聚合物复合材料^[78]; (c)悬浮石墨烯谐振器^[80]; (d)由纳米金刚石/石墨烯纳米卷与DLC之间的超润滑^[81]; (e)高强度、高导热的定向石墨烯纤维^[82]; (f)石墨烯剪纸弹簧拉伸^[84]

4.2 力学应用

GO纳米片可以排列成为如图5(a)所示的自锁瓦片结构^[4],自锁瓦片结构GO纳米片组装体具有良好的柔性和刚度。石墨烯也被用作纳米复合材料的填料。石墨烯和橡皮泥形成纳米复合材料(图5(b)),变形引起复合材料电阻变化^[78],基于石墨烯/橡皮泥复合材料的传感器灵敏因子超过500。添加0.7 wt%的GO在聚乙烯醇(PVA)中机械共混可以分别将抗拉强度和弹性模量提高76%和62%^[79]。石墨烯在聚合物基底中的分散和石墨烯填料和聚合物基底之间相互作用在石墨烯-高分子纳米复合材料的工艺中至关重要。也有将石墨烯作为聚合物形核基底的研究,通过形核和长大的过程实现石墨烯纳米复合材料的制备。石墨烯片放置在氧化硅沟槽上可以制成机电谐振器,谐振器由光或电信号驱动,能够检测到微小的质量和力的变化(图5(c))^[80]。用石墨烯将纳米金刚石包裹成纳米卷可以降低纳米金刚石和类金刚石碳(DLC)之间的摩擦力,实现超润滑(图5(d))^[81],石墨烯对纳米金刚石的包裹状态受环境湿度的影响。

热退火还原垂直定向排列的GO获得石墨烯纤维(图5(e)),大片和小片石墨烯的比例以及退火温度影响纤维的导热性、导电性及力学性能,大小混合的石墨烯片构成的石墨烯纤维导热性和导

电性能优异,且强度高^[82]。将多层石墨烯/聚碳酸酯叠压缩后卷曲成纤维^[83],这种复合材料纤维具有强度高、延伸性好、导电性好。因为石墨烯的面内刚度和面外弯曲刚度和宏观纸张类似,因此可以借鉴剪纸的思路通过光刻构建石墨烯“剪纸”,平面弹簧状石墨烯拉伸到初始长度的240%可以保持导电性^[84]。

4.3 基于选择透过性的应用

大部分物质都不能从完美的石墨烯透过,用石墨烯将水封在云母表面可以观察水吸附层的变化趋势^[85]。调控石墨烯的结构和化学特性可以实现选择透过性。微米厚的GO薄膜连氢气都不能通过,水却可以不受阻碍地渗透通过GO片之间的毛细通路(图6(a))^[86]。抽滤和旋涂等方法可以获得超薄GO薄膜,超薄GO薄膜只允许动态直径小于GO层片间距的气体分子通过,因此可以分离CO₂和H₂,调控GO片堆垛方式会改变薄膜选择性。GO薄膜厚度增大时,物质穿过薄膜的机制不再是通过GO层片间的通道穿过,而是通过GO上的缺陷和裂纹穿过。石墨烯层间的毛细管对小离子存在一个高压,增大其穿过速度^[87]。GO薄膜的层间距可以通过K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Li⁺、Mg²⁺阳离

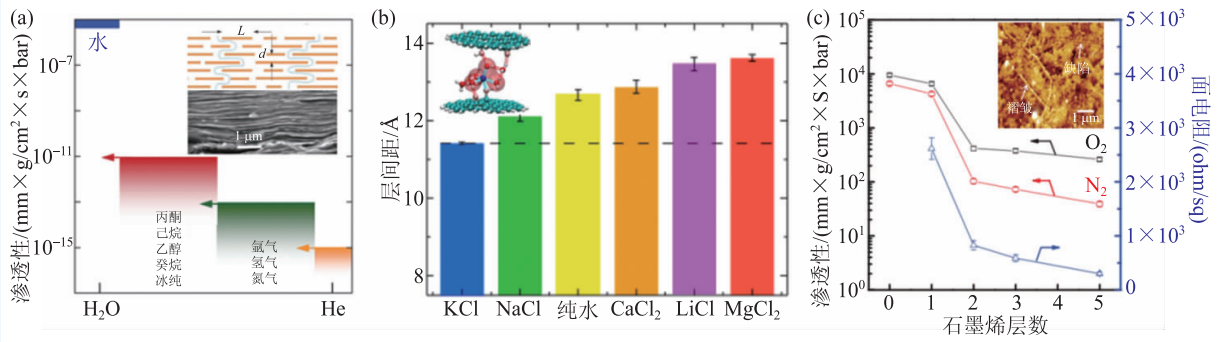


图6 石墨烯的选择透过性 (a)抽滤GO薄膜对于水和小分子的透过性^[86]。插图是GO膜截面示意图和电子显微照片；(b)离子液体对GO薄膜层间距的影响，插图是离子对GO薄膜的作用示意图^[88]；(c)不同层数石墨烯和PTMSP复合膜的气体透过性和面电阻，SLG的存在不影响PTMSP膜的透气性。插图是石墨烯/PTMSP膜表面的原子力显微镜图像^[89]

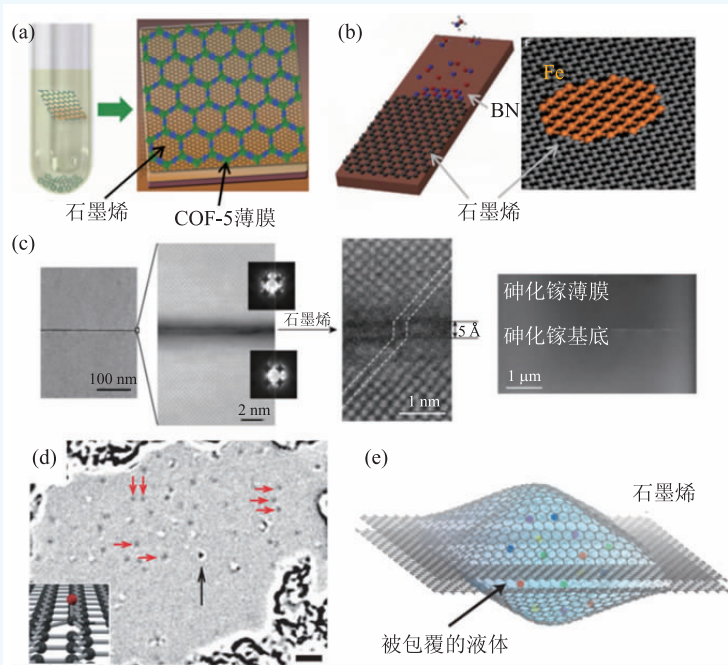


图7 将石墨烯用作基底 (a)以石墨烯为衬底垂直生长其他材料：HHTP和PBBA溶剂热冷凝在SLG表面获得COF-5膜和粉末^[92]；(b)石墨烯衬底上的横向生长。左图：石墨烯边缘外延生长BN^[93]，右图：石墨烯孔中悬浮的Fe原子层的结构^[94]；(c)石墨烯作为GaAs单晶外延生长的中间层^[95]；(d)石墨烯作为TEM表征轻质元素的基底^[96]；(e)石墨烯薄膜包覆液体晶胞^[97]

子调控(图6(b))，阳离子进一步降低GO层片间距，从而有望实现对离子的选择透过性^[88]。

研究不同层数的石墨烯薄膜和聚(1-甲基硅基-1-丙炔)(PTMSP)复合薄膜的选择透过性^[89]，发现单层石墨烯几乎不影响PTMSP膜的透气性，随着石墨烯层数增加，开始对复合薄膜的透气性产生影响(图6(c))。如果用聚焦离子束在双层石墨烯上打一个直径在10 nm至1 μm之间的孔，带孔的

石墨烯薄膜可以实现CO₂和H₂的选择性分离，且能保证很高的透过性^[90]。

4.4 基底与模板

石墨烯可以辅助其他材料的生长。将ZnO纳米管用作石墨烯与GaN之间的中间层生长获得的石墨烯/ZnO/GaN复合结构光学性能较好，可以用于发光二极管等光电器件^[91]。向1,4-苯二基(硼酸)和2,3,6,7,10,11-六羟基三苯热缩合的反应容器中加入石墨烯，在石墨烯表面形成共价有机骨架(COF-5)薄膜，石墨烯的存在提高了COF-5薄膜的结晶度(图7(a))^[92]。

SLG边缘共格外延生长获得了单层六方氮化硼(h-BN)(图7(b))h-BN晶格取向完全受石墨烯的晶格取向控制^[93]。转移过程中引入的FeCl₃刻蚀液会残留一些Fe原子在石墨烯上，

研究表明，残留Fe原子在石墨烯的孔洞中形成独立的单原子层Fe薄膜(图7(b))^[94]，Fe薄膜在悬挂存在的情况下通过电子束辐照逐渐产生，并且在电子束辐照时间进一步延长时逐渐分解。石墨烯与基底之间弱的范德华力使得其不能完全屏蔽基底对外延层的影响，即石墨烯作为中间层仍然可以发生外延生长，而石墨烯的存在使得外延层易于剥下和转移(图7(c))^[95]。

低衬度的碳原子和氢原子可以在SLG上被观察到(图7(d))^[96]。石墨烯包裹液体(图7(e))为胶体铂纳米晶生长机制和限制空间内液体相变的研究提供了平台^[97]。还原GO还可以作为导电支架包裹纳米粒子,实现多孔导电骨架上负载功能性纳米粒子的目的^[98]。

由于石墨烯具有上述特性,有望用于生物工程、先进电子技术、高效能量产生和存储、柔性可穿戴传感器、便携式水处理和优质结构材料等领域。然而高迁移率的英寸级石墨烯需要在较苛刻的实验条件下才能合成,难以获得价格低廉的高质量石墨烯,因此石墨烯薄膜的电学应用受此限制。市场上的石墨烯薄膜缺陷多、电阻大,不适合在高性能电学器件中使用。石墨烯薄膜透明导电且对压力敏感,但是考虑导电性能和制作成本,以其替代ITO作为触屏材料仍不可行。尽管利用变形引起的电阻变化来测量心率的石墨烯腕带有一定创新性,与现有的商用保健腕带相比,石墨烯腕带缺乏一致性和准确性。尽管“石墨烯电池”的产品充电快速且存储量大,实际产品仍很少。其中石墨烯仅作为导电材料,其添加对电池效率的提升有限,也未改变电池机理,“石墨烯电池”的命名也还存在争议。

除了电类应用之外,石墨烯广泛用于工业化门槛较低的领域,例如添加到润滑剂、油漆、布料、吸附剂、产热材料和结构材料中,用石墨烯替代炭黑、活性炭、碳纤维、非晶碳和石墨纸等材料。石墨烯取代传统碳材料会为这些应用带来

进一步优化。飞速发展的石墨烯产业使得质量中等的石墨烯价格降至工业可以接受的程度,因此基于它的润滑油、墙漆、过滤器、加热理疗器、瓷砖甚至衣物都已经商品化。

总之,目前的工业应用与石墨烯的前沿研究热点看似匹配,但是高质量石墨烯难以稳定批量生产的瓶颈限制了石墨烯产业的发展。目前的石墨烯产品主要利用碳的基础性能,仅仅用石墨烯替代其他碳材料。这种应用方式没有真正利用石墨烯的独特性能,然而在石墨烯工业化的早期可以消化目前的供应过剩。希望石墨烯的能带结构、量子霍尔效应等独特的电学性质可以在未来的石墨烯器件中得到充分应用。当前,无论在工业还是研究领域中,高质量石墨烯的批量合成都是需要攻克的首要难关。

5 结论

石墨烯曾一度被认为是一种不能实际存在的理论结构。机械剥离的石墨烯证明了石墨烯的实际存在。随着石墨烯合成及改进技术的不断出现和优化,石墨烯越来越多的被应用于电子器件包括FET、电容器和传感器等领域。其他应用领域利用石墨烯或GO的力学性能和选择透过性,或者把石墨烯和GO用作生长或观察其他材料和物质的基底。石墨烯的大量研究还促进了其他碳材料和二维材料的研究。

参考文献

- [1] Novoselov K S *et al.* Science, 2004, 306: 666
- [2] Berger C *et al.* Science, 2006, 312: 1191
- [3] Stankovich S *et al.* Nature, 2006, 442: 282
- [4] Dikin D A *et al.* Nature, 2007, 448: 457
- [5] Wei Z *et al.* Science, 2010, 328: 1373
- [6] El-Kady M F, Strong V, Dubin S *et al.* Science, 2012, 335: 1326
- [7] Voiry D *et al.* Science, 2016, 353: 1413
- [8] Hernandez Y *et al.* Nat. Nanotechnol., 2008, 3: 563
- [9] Li X, Wang X, Zhang L *et al.* Science, 2008, 319: 1229
- [10] Han M Y, Oezylmaz B, Zhang Y *et al.* Phys. Rev. Lett., 2007, 98: 206805
- [11] Jiao L, Zhang L, Wang X *et al.* Nature, 2009, 458: 877
- [12] Annett J, Cross G L W. Nature, 2016, 535: 271
- [13] Kosynkin D V *et al.* Nature, 2009, 458: 872
- [14] Cai J *et al.* Nature, 2010, 466: 470
- [15] Ruffieux P *et al.* Nature, 2016, 531: 489
- [16] Slota M *et al.* Nature, 2018, 557: 691
- [17] Chen L *et al.* Nat. Commun., 2017, 8: 14703
- [18] Li X *et al.* Science, 2009, 324: 1312
- [19] Sun Z *et al.* Nature, 2010, 468: 549

- [20] Kim K S *et al.* Nature, 2009, 457: 706
- [21] Lee J *et al.* Science, 2014, 344: 286
- [22] Hao Y *et al.* Science, 2013, 342: 720
- [23] Kim K *et al.* Nature, 2016, 535: 131
- [24] Novoselov K S *et al.* Nature, 2014, 505: 190
- [26] Kim J *et al.* Science, 2013, 342: 833
- [27] Dimiev A *et al.* Science, 2011, 331: 1168
- [28] Meyer J C *et al.* Nature, 2007, 446: 60
- [29] Lui C H, Liu L, Mak K F *et al.* Nature, 2009, 462: 339
- [30] Girit C O *et al.* Science, 2009, 323: 1705
- [31] Suenaga K, Koshino M. Nature, 2010, 468: 1088
- [32] Huang P Y *et al.* Nature, 2011, 469: 389
- [33] Dinh L D *et al.* Nature, 2012, 490: 235
- [34] Tsen A W *et al.* Science, 2012, 336: 1143
- [35] Hashimoto A, Suenaga K, Gloter A *et al.* Nature, 2004, 430: 870
- [36] Warner J H *et al.* Science, 2012, 337: 209
- [37] Butz B *et al.* Nature, 2014, 505: 533
- [38] Ohta T, Bostwick A, Seyller T *et al.* Science, 2006, 313: 951
- [39] Novoselov K S *et al.* Nature, 2005, 438: 197
- [40] Bostwick A *et al.* Science, 2010, 328: 999
- [41] Miller D L *et al.* Science, 2009, 324: 924
- [42] Magda G Z *et al.* Nature, 2014, 514: 608
- [43] Gorbachev R V *et al.* Science, 2014, 346: 448
- [44] Zhang Y *et al.* Nature, 2009, 459: 820
- [45] Cao Y *et al.* Nature, 2018, 556: 43
- [46] Levy N *et al.* Science, 2010, 329: 544
- [47] Bolotin K I *et al.* Solid State Commun., 2008, 146: 351
- [48] Zhao L *et al.* Science, 2011, 333: 999
- [49] Amet F *et al.* Science, 2016, 352: 966
- [50] Miao F *et al.* Science, 2007, 317: 1530
- [51] Bandurin D A *et al.* Science, 2016, 351: 1055
- [52] Ni G X *et al.* Nature, 2018, 557: 530
- [53] Nair R R *et al.* Science, 2008, 320: 1308
- [54] Wang F *et al.* Science, 2008, 320: 206
- [55] Liu M *et al.* Nature, 2011, 474: 64
- [56] Chen J *et al.* Nature, 2012, 487: 77
- [57] Balandin A A *et al.* Nano Lett., 2008, 8: 902
- [58] Seol J H *et al.* Science, 2010, 328: 213
- [59] Lee C, Wei X, Kysar J W *et al.* Science, 2008, 321: 385
- [60] Lee J, Loya P E, Lou J *et al.* Science, 2014, 346: 1092
- [61] Choi J S *et al.* Science, 2011, 333: 607
- [62] Kawai S *et al.* Science, 2016, 351: 957
- [63] Li S *et al.* Nature, 2016, 539: 541
- [64] Wang X *et al.* Science, 2009, 324: 768
- [65] Elias D C *et al.* Science, 2009, 323: 610
- [66] Gonzalez-Herrero H *et al.* Science, 2016, 352: 437
- [67] Lin Y *et al.* Science, 2011, 332: 1294
- [68] Cheianov V V, Fal'ko V, Altshuler B L. Science, 2007, 315: 1252
- [69] Zhao Y *et al.* Science, 2015, 348: 672
- [70] Yao B *et al.* Nature, 2018, 558: 410
- [71] Yang H *et al.* Science, 2012, 336: 1140
- [72] Wu Y *et al.* Nature, 2011, 472: 74
- [73] Garaj S *et al.* Nature, 2010, 467: 173
- [74] Rodrigo D *et al.* Science, 2015, 349: 165
- [75] Higuchi T, Heide C, Ullmann K *et al.* Nature, 2017, 550: 224
- [76] Miller J R, Outlaw R A, Holloway B C. Science, 2010, 329: 1637
- [77] Levendorf M P *et al.* Nature, 2012, 488: 627
- [78] Boland C S *et al.* Science, 2016, 354: 1257
- [79] Liang J *et al.* Adv. Funct. Mater., 2009, 19: 2297
- [80] Bunch J S *et al.* Science, 2007, 315: 490
- [81] Berman D, Deshmukh S A, Sankaranarayanan S K R S *et al.* Science, 2015, 348: 1118
- [82] Xin G *et al.* Science, 2015, 349: 1083
- [83] Liu P *et al.* Science, 2016, 353: 364
- [84] Bles M K *et al.* Nature, 2015, 524: 204
- [85] Xu K, Cao P, Heath J R. Science, 2010, 329: 1188
- [86] Nair R R, Wu H A, Jayaram P N *et al.* Science, 2012, 335: 442
- [87] Joshi R K *et al.* Science, 2014, 343: 752
- [88] Chen L *et al.* Nature, 2017, 550: 415
- [89] Kim H W *et al.* Science, 2013, 342: 91
- [90] Celebi K *et al.* Science, 2014, 344: 289
- [91] Chung K, Lee C, Yi G. Science, 2010, 330: 655
- [92] Colson J W *et al.* Science, 2011, 332: 228
- [93] Liu L *et al.* Science, 2014, 343: 163
- [94] Zhao J *et al.* Science, 2014, 343: 1228
- [95] Kim Y *et al.* Nature, 2017, 544: 340
- [96] Meyer J C, Girit C O, Crommie M F *et al.* Nature, 2008, 454: 319
- [97] Yuk J M *et al.* Science, 2012, 336: 61
- [98] Sinitskii A. Science, 2018, 360: 154

标准光学元件库存---供您随时选用

总量多达10万片，
超过700个品种规格的透镜，
棱镜，反射镜，窗口，
滤光片等常用光学器件；
涵盖紫外，可见，
近红外，
红外等光学应用领域。

 光学透镜	 光学棱镜	 可见光学元件
 红外元件	 颜色滤光片	 窄带干涉滤光片

GW 北京歌普特科技有限公司
Beijing Golden Way Scientific Co., Ltd

地址：北京市朝阳区酒仙桥东路1号M7栋5层东段
电话：010-88096218/88096039 传真：010-88096216
邮箱：optics@goldway.com.cn