

石墨烯制备技术研究进展

武 斌¹ 韩 蓉² 谢 君³

(1.重庆大学化学化工学院,洁净能源与资源化工过程重庆市重点实验室,重庆 401331;

2.内蒙古师范大学物理与电子信息学院,呼和浩特 010010;

3.大连理工大学化工学院,精细化工国家重点实验室,大连 116024)

摘 要 由于特殊的电学、热学、力学等性质,石墨烯自发现以来备受关注。石墨烯具有优异的物理和化学性质,在储能、传感器、催化剂载体和电极材料等领域具有广阔的应用前景。研究人员在石墨烯制备技术方面做出了大量的努力,制备尺寸均一、缺陷较少的石墨烯材料成为材料领域的研究前沿和热点之一。介绍了石墨烯的基本特征,综述了石墨烯的制备技术,探讨了该研究领域亟需解决的问题和未来的发展方向。

关键词 石墨烯,制备技术,进展,特性

Progress and research for preparation of graphene

Wu Bin¹ Han Rong² Xie Jun³

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering,Key Laboratory of Clean Energy and Resource Chemical Process of Chongqing Municipality,Chongqing University,Chongqing 401331;

2.College of Physics and Electronic Information,Inner Mongolia Normal University,Hohhot 010010;

3.College of Chemical Engineering,Dalian University of Technology,State Key Laboratory of Fine Chemicals,Dalian 116024)

Abstract Graphene has attracted great attentions due to its unique electrical,thermal and mechanical properties. They have excellent physical and chemical properties,and show good prospect of application in so many fields,such as energy storage, sensors, catalyst supporters, electrode materials, etc. Researchers have make a lot of effort for preparation technology of graphene,then preparation of graphene with uniform sizes and less defects has become one of the forefront and hot topics in the field.Fundamental characteristics of graphene and the approaches or research progress of preparation technology of graphene were summarized.The problems needed to be solved and the future development direction of graphene research were discussed.

Key words graphene,preparation technology,progress,characteristic

碳是自然界最丰富的元素之一,碳原子能够形成复杂交联的网络结构,这种网络结构对于有机化学和生命体的存在至关重要^[1]。碳材料是一种特殊的材料,它能以零维到三维的形式存在于自然界中^[2]。除此之外,碳的同素异形体有着不同的物理化学性质。从超硬材料(金刚石)到软材料(石墨),从绝缘材料(金刚石)到半导体材料(石墨)再到导电材料(石墨烯),碳的同素异形体都扮演着重要的角色^[3-5]。虽然碳的同素异形体有着各自不同的结构和性质,但是其中有一种神奇的二维结构的碳同素异形体在材料领域中占据独一无二的特殊地位,它就是石墨烯。自 2004 年被发现以来^[6],石墨烯一直

受到学术界的广泛关注。典型的碳同素异形体,如富勒烯、碳纳米管、石墨烯等碳材料可以相互转化,石墨烯在一定的条件下可以转化成一维碳纳米管、零维富勒烯和层状三维石墨^[7]。

石墨烯的结构十分特别,二维石墨烯晶体为只有一个原子层厚度的蜂巢结构,该蜂巢结构由 6 个碳原子组成的环复合而成,因此石墨烯是具有平面结构的芳香族大环分子,这将使其具有很多独特的性质^[8]。与其他碳的同素异形体,如碳纳米管和富勒烯相比,石墨烯在生物传感器^[9-11]、锂离子电池^[12]、载药输送材料等领域具有极大的优势^[13]。从石墨烯被发现以来,石墨烯的制备方法,如机械剥

离法、化学气相沉积法、外延生长法以及化学合成方法等被广泛研究并取得一定进展^[14]。除此之外,氧化石墨烯是制备石墨烯的重要原料,氧化石墨烯具有产量高、制备成本低以及可功能化的特点,可以大规模制备^[15]。因此,可以通过化学还原大量的氧化石墨烯制备石墨烯^[16]。

1 石墨烯的特性

石墨烯中每个碳原子和其他 3 个碳原子通过共价键结合,C—C 键的键长为 0.142nm,键角为 120°。每个碳原子和其他 3 个碳原子通过 3 个 sp^2 杂化轨道形成 σ 键,其余的 p 轨道和邻近的碳原子形成一个共轭系统。在这个共轭系统中,每个碳原子提供一个 p 电子。因此,石墨烯的碳骨架是由位于骨架的上下对称的成对电子云构成的 σ 键组成,其键合方式与苯环一致,所以石墨烯也被认为是一个巨大的多环芳香性碳氢化合物,其具有石墨和多环芳香性碳氢化合物的性质,这些特殊的性质被用于不同的领域^[17-18]。例如,在可见光区和红外光区优异的光吸收性能可以使石墨烯的光低色饱和度变大,能够通过指纹效应特异性识别石墨烯复合材料,因此可将石墨烯设计成激光开关或者光子晶体。高度稳定的强热导电性与良好的电荷迁移能力可以使石墨烯用于微热电子器件中。除此之外,由于石墨烯具有高杨氏模量,所以也可用于微压传感器或谐振器。

2 石墨烯的制备方法

石墨烯的制备方法分为 3 类:一是自上而下的合成方法;二是自下而上的合成方法;三是其他合成方法^[19]。自上而下的合成方法包括:机械剥离法、氧化还原法、电弧放电合成以及使用天然石墨作为碳源,通过物理化学方法剥离或者剪裁实现大规模制备石墨烯等。自下而上的合成方法包括:化学气相沉积法、有机合成法、使用小分子含碳化合物制备单层或多层石墨烯等。其他合成方法如外延生长法等。

2.1 自上而下的合成方法

2.1.1 机械剥离法

机械剥离法是报道最早的制备石墨烯的方法。2004 年,Novoselov 和 Geim 研究小组最先报道了机械剥离法制备石墨烯^[6]。课题组率先使用粘性胶带和石墨制备出石墨烯,随后通过剥离高度定向的热解石墨观察到了单层石墨烯。目前该方法已被简

化,通过重复粘贴石墨表面从而剥离石墨烯,因此提高了制备效率^[7]。

2.1.2 氧化还原法

氧化还原法是最常见的制备石墨烯和氧化石墨烯的方法。该方法利用强酸和石墨反应的基本原理,反应之前先加入氧化剂破坏石墨的晶体结构,主要是为了破坏石墨片层之间的范德华作用和 π - π 堆叠作用,并且可以引入含氧官能团形成氧化石墨烯。最后,氧化石墨烯被还原得到产物石墨烯。

1859 年 Brodie^[20] 以发烟硝酸为溶剂,氯酸钾 ($KClO_3$) 为氧化剂,通过氧化还原方法氧化石墨最终得到石墨烯。在化学反应过程中产生的结构缺陷破坏了石墨烯的电子结构,导致氧化石墨烯比初始石墨烯多出几个量级的表面电阻,所以完整还原氧化石墨烯的工作需要进一步完善^[21]。Staudenmaier^[22] 使用浓硫酸和发烟硝酸的混合酸加热处理石墨的方法制备石墨烯。与此同时,Schniepp 等^[23] 改进了这种方法。课题组用硫酸和硝酸作为溶剂,在分别用稀盐酸和去离子水反复冲洗之前,加入 $KClO_3$ 作为氧化剂来氧化石墨。目前制备石墨烯和氧化石墨烯普遍采用 Hummers 氧化还原法^[24]。该方法制备过程如下:首先把石墨和 $NaNO_3$ 加入浓硫酸中,接着加入 $KMnO_4$ 氧化石墨,之后加入质量分数为 30% 的 H_2O_2 还原系统中未反应的氧化剂并得到氧化石墨烯。

2.1.3 电弧放电法

电弧放电是大规模制备石墨烯和氧化石墨烯的方法。采用这种方法,首先要控制好放电电流。在缓冲气体维持的特定压力下,在 2 个石墨电极之间加上特定量的电流,两极产生电弧放电作用,通过调整两极之间的距离制备石墨烯。发生电弧放电时,阳极被消耗,石墨烯沉积到阴极,即可得到目的产物。通过电弧放电制备的石墨烯具有结晶度高、产物表面缺陷少、电导率高和热稳定性好的特点,该方法是一种适合大规模生产石墨烯的制备方法。Subrahmanyam 等^[25] 开发了使用氢气和氦气作为缓冲气制备石墨烯的电弧放电方法。氢气对于合成石墨烯来说至关重要,因为其能和处于石墨烯边缘的活性碳原子反应,可以有效地保护石墨烯不被收缩成为环形的密闭结构。

2.2 自下而上的合成方法

2.2.1 小分子芳香化合物为原料的有机合成法

最典型的以小分子芳香化合物为原料的有机合成法是基于对聚苯撑树枝状大分子的脱氢环化来制

备产物^[26],该方法是通过脱氢环化合成多环芳香性碳氢化合物^[27]。Siemsen 等^[28]通过研究与同分异构体的炔基偶联以及炔交换反应,开发了另外一种自下而上的合成方法,该反应的特点在于产物单一、易于分离。但是反应过程进行缓慢,反应条件不易控制^[29-30]。

2.2.2 化学气相沉积法

化学气相沉积法的基本原理:高温条件下被降解的金属薄膜、金属单晶或者多晶的基底薄片被放置在甲烷、乙烷和汽化乙醇等原料气体中,使用管式炉加热到一定温度并保持一定的沉积时间,待高温退火之后,在金属基底表面沉积了石墨烯。化学气相沉积法是一种高效可控的方法,可用于大规模生产生长在过渡金属表面的石墨烯片层^[31]。过渡金属包括金属铂^[32]、金属钨^[33]、金属镍^[34]和金属铜^[35]。研究表明,用铜片作为化学气相沉积生长基底,可以制备结构缺陷较少的石墨烯^[36]。石墨烯在金属铜和金属镍基底的生长模式直接影响到产物的缺陷,对于铜基底而言,只有少量的碳会被溶解在铜表面,一旦铜表面完全被石墨烯覆盖,生长就会终止;相反,对于金属镍,在镍的表面可以溶解更多的碳原子,由于冷却过程中,额外的碳原子会沉淀出来,因此很难获得尺寸均一、缺陷较少的石墨烯薄膜^[36]。2006年 Somani 等^[37]首次报道了热化学气相沉积法,课题组使用樟脑作为碳源,氩气作为载气,于 180℃ 条件下在金属镍上沉积得到石墨烯。Wang 等^[38]报道了等离子体增强的化学气相沉积法。对于等离子体增强的化学气相沉积法而言,基底的表面处理或者金属催化剂的选择不是必要过程,使用这种简单可行的制备方法,研究人员往往能够得到更加纯净的石墨烯。近两年,通过化学气相沉积法合成石墨烯取得了突破进展。Bae 等^[39]采用化学气相沉积法,使单层石墨烯(约 30 英寸)成功生长在铜片表面。随着研究的深入,一个类似于报纸印刷过程的卷对卷制备技术被用于实现在不同基底上定向生长石墨烯,这种技术可以实现不同金属生长基底的自由切换,为高效制备石墨烯提供了新的思路。

2.3 其他合成方法

2.3.1 外延生长法

外延生长法主要依靠 SiC 作为基底材料,通过沿着 SiC(001)方向持续生长出石墨烯得到最终产物。SiC 外延生长法制备过程:通过在超高真空和高温条件下,从 SiC 中移除 Si 原子,进一步对碳原

子进行重组实现石墨烯的制备。就外延生长法而言,在生长过程中,逐渐形成硅和碳交错的石墨烯,由于碳面的石墨烯质量优于硅面石墨烯^[40],所以在生长动力学方面,形成碳面石墨烯的速度要快于硅面石墨烯^[41-43],随着时间推移,逐渐形成理想的大尺寸石墨烯。Heer 等研究了外延生长法制备过程中的化学变化,研究表明可以通过使用集成电路技术改进的外延生长法制备出大尺寸、高产量的石墨烯,该方法有着广阔的应用前景^[44]。

2.3.2 CO 还原法

CO 还原法的核心在于利用 CO 直接还原得到单质碳原子,通过富集得到的单质碳制备石墨烯。Kim 等^[45]最先报道了 CO 还原法,课题组选用 CO 作为碳源并且通过直接还原 CO 制备石墨烯薄片。在 1300℃、CO 和氩气作为混合气体的条件下,煅烧 Al₂S₃ 直接制备石墨烯。

3 结语

经过研究人员的努力,石墨烯制备技术取得了突破性进展,可以获得纯度较高、缺陷较少、尺寸均一的单层石墨烯。虽然石墨烯制备方法取得了令人瞩目的成果,但仍然面临诸多挑战。目前,基于对自上而下和自下而上的合成方法进一步完善的想法,科学家正在致力于研究可靠的石墨烯合成方法,目的在于制备出表面缺陷较少、尺寸均一的石墨烯,通过调节其尺寸和功能化实现石墨烯的工业化应用。目前石墨烯的制备方法在不断更新,但是仍然有很多问题尚待解决,在工艺的优化和新方法的探索上仍有极大的发展空间,以制备高晶化程度、高质量和高纯度的石墨烯。石墨烯制备技术上的突破将会极大地推动后续相关的应用研究,并对相关学科的发展起到重要的推动作用。

参考文献

- [1] Katsnelson M I. Graphene: carbon in two dimensions[J]. *Matter Today*, 2007, 10: 20-27.
- [2] Chen Y, Huang Y, Ma Y, et al. Graphene-new type of two-dimensional carbon nanomaterials[M]. Science Press: Beijing, 2014.
- [3] Huang Q, Yu D, Xu B, et al. Nanotwinned diamond with unprecedented hardness and stability[J]. *Nature*, 2014, 510: 250-253.
- [4] Kim K S, Zhao Y, Jang H, et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes[J]. *Nature*, 2009, 457: 706-710.
- [5] Sengupta R, Bhattacharya M, Bandyopadhyay S, et al. A re-

- view on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites[J]. *Prog Polym Sci*, 2011, 36: 638-670.
- [6] Novoselov K, Geim A, Morozov S, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306: 666-669.
- [7] Geim A, Novoselov K. The rise of graphene[J]. *Nat Mater*, 2007, 6: 183-191.
- [8] Feng L, Wu L, Qu X. New horizons for diagnostics and therapeutic applications of graphene and graphene oxide[J]. *Adv Mater*, 2013, 25: 168-186.
- [9] Hasanzadeh M, Shadjou N, Mokhtarzadeh A, et al. Two dimension (2-D) graphene-based nanomaterials as signal amplification elements in electrochemical microfluidic immune-devices: recent advances[J]. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 2016, 68: 482-493.
- [10] Wang D, Xu F, Hu J, et al. Phytic acid/graphene oxide nanocomposites modified electrode for electrochemical sensing of dopamine[J]. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 2017, 71: 1086-1089.
- [11] Daneshvar L, Rounaghi G H, Es'haghi Z, et al. Fabrication a new modified electrochemical sensor based on Au-Pd bimetallic nanoparticle decorated graphene for citalopram determination[J]. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 2016, 69: 653-660.
- [12] Li Xifei, Geng Dongsheng, Zhang Yong, et al. Superior cycle stability of nitrogen-doped graphene nanosheets as anodes for lithium ion batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2011, 8: 822-825.
- [13] Mendes R G, Bachmatiuk A, Büchner B, et al. Carbon nanostructures as multi-functional drug delivery platforms[J]. *J Mater Chem B*, 2013, 1: 401-428.
- [14] Wang Y, Li Z, Wang J, et al. Graphene and graphene oxide: biofunctionalization and applications in biotechnology [J]. *Trends Biotechnol*, 2011, 29: 205-212.
- [15] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide[J]. *Carbon*, 2007, 45: 1558-1565.
- [16] Zhang X, Yu C, Wang C, et al. Chemically converting graphene oxide to graphene with organic base for Suzuki reaction[J]. *Mater Res Bull*, 2015, 67: 77-82.
- [17] Sharma G, Kumar D, Kumar A, et al. Revolution from monometallic to trimetallic nanoparticle composites, various synthesis methods and their applications: a review[J]. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 2017, 71: 1216-1230.
- [18] Hasanzadeh M, Shadjou N. What are the reasons for low use of graphene quantum dots in immunosensing of cancer biomarkers? [J]. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 2017, 71: 1313-1326.
- [19] Li Z, Wong S L. Functionalization of 2D transition metal dichalcogenides for biomedical applications[J]. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 2017, 70: 1095-1106.
- [20] Brodie B C. Philosophical transactions of the royal society of London[J]. 1859, 149: 249-259.
- [21] Su Q, Pang S P, Alijani V, et al. Composites of graphene with large aromatic molecules[J]. *Adv Mater*, 2009, 21: 3191-3195.
- [22] Staudenmaier L. Verfahren zur darstellung der graphitsäure [J]. *Eur J Inorg Chem*, 1898, 31: 1481-1487.
- [23] Schniepp H, Li J, McAllister M, et al. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 8535-8539.
- [24] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide [J]. *J Am Chem Soc*, 1958, 80: 1339.
- [25] Subrahmanyam K S, Panchakarla L S, Govindaraj A, et al. Simple method of preparing graphene flakes by an arc-discharge method[J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 4257-4259.
- [26] Simpson C, Mattersteig G, Martin K, et al. Nanosized molecular propellers by cyclodehydrogenation of polyphenylene dendrimers[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 3139-3147.
- [27] Treier M, Pignedoli C A, Laino T, et al. Surface-assisted cyclodehydrogenation provides a synthetic route towards easily processable and chemically tailored nanographene [J]. *Nat Chem*, 2011, 3: 61-67.
- [28] Siemsen P, Livingston R, Diederich F. Acetylenic coupling: a powerful tool in molecular construction[J]. *Angewandte Chemie (International Edition)*, 2000, 39: 2632-2657.
- [29] Schultz M J, Zhang X, Unarunotai S, et al. Synthesis of linked carbon monolayers: films, balloons, tubes, and pleated sheets [J]. *P Natl Acad Sci USA*, 2008, 105: 7353-7358.
- [30] Zhang W, Moore J S. Alkyne metathesis: catalysts and synthetic applications[J]. *Adv Synth Catal*, 2007, 349: 93-120.
- [31] Kim K S, Zhao Y, Jang H, et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes[J]. *Nature*, 2009, 457: 706-710.
- [32] Vitchev R. Initial stages of few-layer graphene growth by microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition [J]. *Nanotechnology*, 2010, 21: 602-610.
- [33] Marchini S, Gunther S, Wintterlin J. Scanning tunneling microscopy of graphene on Ru(0001)[J]. *Phys Rev B*, 2007, 76: 075429.
- [34] Reina A, Jia X, Ho J, et al. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition[J]. *Nano Lett*, 2009, 9: 30-35.
- [35] Wei D, Liu Y, Wang Y, et al. Synthesis of N-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties[J]. *Nano Lett*, 2009, 9: 1752-1758.
- [36] Li X S, Cai W W, Colombo L, et al. Evolution of grapheme growth on Ni and Cu by carbon isotope labeling[J]. *Nano Lett*, 2009, 9: 4268-4272.
- [37] Somani P R, Somani S P, Umeno M. Planer nano-graphenes from camphor by CVD[J]. *Chem Phys Lett*, 2006, 430: 56-59.
- [38] Wang J, Zhu M, Outlaw R A, et al. Synthesis of carbon nanosheets by inductively coupled radio-frequency plasma enhanced chemical vapor deposition[J]. *Carbon*, 2004, 42: 2867-2872.