

石墨烯在无机材料中的闪光

郑哲雄, 朱一帆, 康炜瑄, 戴麟懿, 刘洪志, 马子凡*

厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005

摘要: 石墨烯作为一种新晋的无机材料, 受到了科学界和工业界的广泛关注。本文就石墨烯出现的历程、结构特点、物理性质和载体作用展开简明的介绍, 结合石墨烯在化学、生物等领域应用的实例, 详细阐述石墨烯在科研与生活中的应用。最后, 总结了石墨烯应用面临的挑战。

关键词: 石墨烯; 无机材料

中图分类号: G64; O6

Glittering of Graphene in Inorganic Materials

ZHENG Zhexiong, ZHU Yifan, KANG Weixuan, DAI Linyi, LIU Hongzhi, MA Zifan*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China.

Abstract: Graphene, an emerging inorganic material, has attracted wide attention from scientific and industrial communities. This review provides a brief view of graphene's emergence, structural characteristics and physical properties as well as several applications in both scientific research and life. Finally, the challenges of graphene are summarized.

Key Words: Graphene; Inorganic materials

人类和碳元素算得上是老朋友了。从人类文明早期就用以提供能源的木炭、煤炭, 到改变记录方式的墨, 到中世纪兴起的可用于制作铅笔、伏打电池的石墨, 再到 20 世纪末期富勒烯和碳纳米管的相继发现, 碳的千奇百变, 吸引了全世界的目光。2004 年 Novoselov 和 Geim 等^[1]在 *Science* 发表了篇名为“Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films”的文章, 第一次证实了一类二维的、具有原子级别厚度、集多种优良特性于一身的新型材料, 取名为石墨烯(graphene), 人类对碳的认识再进了一步。

石墨烯的特性可以简要概括为八大类: 纯二维平面晶体、目前已知的最薄片状材料、超强的力学性能、高导热性、高比表面积、高导电性、反量子霍尔效应和室温铁磁效应。石墨烯在材料领域可以作为高性能复合材料、纤维或纺织物的主体材料, 在能源领域可以用来制作超级电容器、锂电池、太阳能电池等器件的电极材料。它甚至还可以用来做柔性器件、传感器、电子纸……如果要评选 21 世纪最有可能推动科学进展、改变人类生活的材料, 石墨烯必然会是热门候选之一。

1 石墨烯的发现过程

早在 5000 年以前, 碳这一元素就以炭的身份, 在取暖、炼钢等领域大有作为。数百年以来, 石

收稿: 2017-10-23; 录用: 2018-01-26; 网络发表: 2018-02-06

* 2016 级本科生, Email: 20420162201684@stu.xmu.edu.cn

基金资助: “化学学科拔尖学生培养试验计划” 学生科研能力培养探索

墨成为了铅笔、电池等日用品的必要组成部分。随着时代的进步,人们对碳的认识也愈发深入。碳从最简单直接的能源物质,变成了融入我们生活方方面面的材料(图 1)。

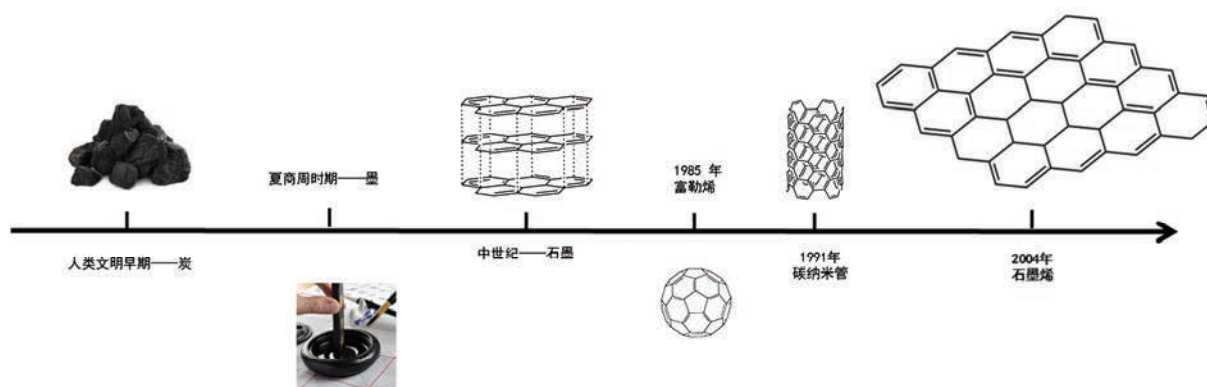


图 1 碳元素同素异形体的发展史

1985 年,富勒烯问世^[2]。1991 年,人类发现碳纳米管。人们发现,原来我们最熟悉的碳元素还有许多奥秘尚未发掘。

在探寻更多碳的同素异形体的过程中,“如果只有单层的石墨”这一想法诞生了。然而从思维到实现的过程,却并不那么顺利。即使使用了“从上到下”的剥离法,获得的石墨薄层,其中的石墨烯也未曾小于过 50 层^[3]。而凝聚态物理学界也一度认为,像单层石墨烯这种完美的二维晶体是不可能存在的。单层石墨烯受到了理论和实验的双重“否定”^[4],对石墨烯的诸多预测与想法一度止步不前。

人们真正制得单层的石墨烯是在 2004 年。Geim 和 Novoselov 等^[1]发现,如果将热解得到的石墨薄片两端贴上一款类似于在文具店便可得的胶带,就可以从多层的石墨中剥离出单层的石墨烯。这一机缘巧合的发现,轰动了全世界。于是,碳的大家族再添新丁。

将单层石墨烯剥离之后,科学家们随之研究出了石墨烯的化学合成方法,并开始测试其作为材料的各种性能。结果不仅验证了 20 世纪中期 Wallace^[5]对于单层石墨烯是一种半金属材料的预测,更显示了其独特的电子效应^[1]和未来的无限潜力。而单层石墨烯的最早制备者 Geim 和 Novoselov 也因石墨烯的发现以及在石墨烯体系中进行的量子霍尔效应研究,荣获 2010 年度诺贝尔物理学奖。

2 石墨烯的结构特点

从结构的角度来看, C_{60} 是由 60 个碳原子共同组成的球体,碳纳米管是由六边形的碳原子排列而成的圆柱。石墨的结构则最为简单明确,是由很多碳原子以六边形为基础横向伸展与纵向平铺构成的。实际上,假如把这些碳的同素异形体解开、拉直,都会产生一个六边形碳原子的大平面(图 2a),这就是石墨烯。其实上述三种物质都可以看作由单层的石墨烯卷曲或堆叠形成的物质。因此可以认为,石墨烯是碳的同素异形体中最简单的形式。同理,多层石墨烯的几何排列就是把若干层的单层石墨烯堆积排列起来。但多层石墨烯的“多”一般指不超过 7 层的石墨烯。多于 7 层的石墨烯,更认为其表现出石墨的性质^[3]。由此可见,石墨烯是石墨剥离的产物(而这也是石墨烯被发现时的制备方法^[1])。在搞清楚石墨烯的结构特征后,我们来探讨为什么石墨烯被称为“烯”。

碳原子的基态电子排布是 $1s^2 2s^2 2p^2$ 。在石墨烯中,碳原子以 sp^2 杂化(图 2b)形成“头碰头”的共价键,也就是 σ 键。每一个碳原子以 3 个 sp^2 电子云与另外 3 个相邻的碳原子的 sp^2 电子云相重叠,这样 6 个碳原子在同一个平面上形成了一个正六边形的环,以此为基础伸展成片层结构。原子之间形成单键的时候各给出一个电子,因此 4 个电子里有 3 个电子用以形成碳碳单键,而每一个碳原子

上面都剩下一个价电子。这样,相邻的碳原子的 p_z 单电子之间又可以形成一根化学键,即 π 键,同时使相邻的碳原子之间存在碳碳双键的第二根键,它比碳碳单键有着更强的活性。考虑到每一个碳原子上都有一个 p_z 电子,整个石墨烯的碳骨架表面覆盖了一整层的 π 电子,这样的电子结构称为大 π 键(图 2c)。大 π 键独特的性质将在稍后提及。总之,石墨烯的结构和烯烃有许多相似之处,称其为石墨烯并不奇怪。

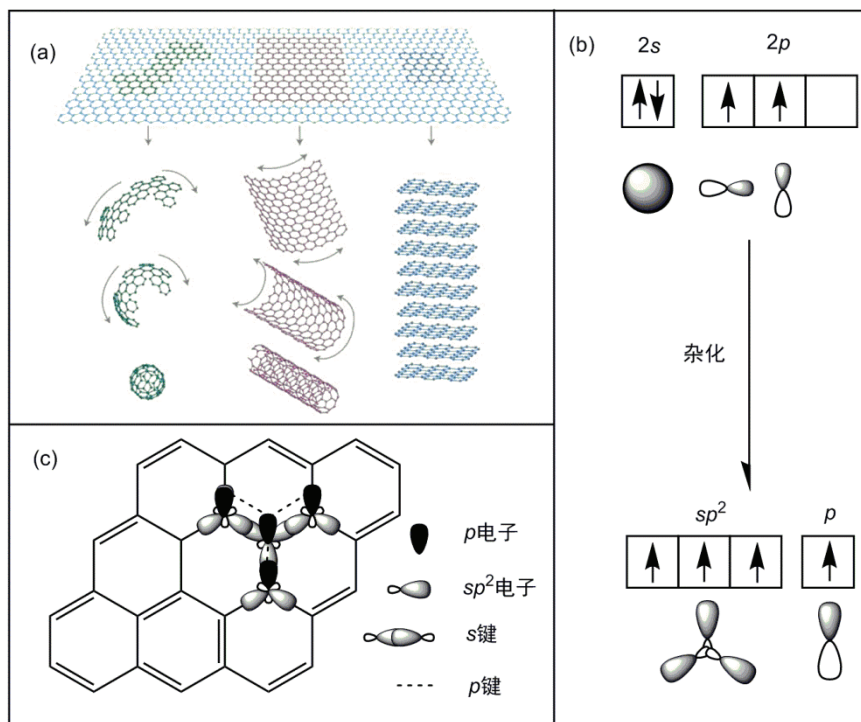


图 2 石墨烯的结构与成键

(a) 碳的各类同素异形体和石墨烯的关系^[14]; (b) σ 与 π 键的成键情况(为了可视化, p 电子的下半部分被略去了);

(c) 碳 sp^2 杂化的电子轨道以及电子云示意图

3 石墨烯的制备

目前,石墨烯的合成方法主要有以下几种。

3.1 机械剥离法

最早的石墨烯合成采用的便是机械剥离法,对于一个具有几百万层石墨烯的石墨片,用胶带进行反复黏连和撕取,重复次数越多,我们获得的石墨烯层数就越少。当最后只剩下一层石墨烯的时候,将胶带放在丙酮中超声,再用硅片捞出^[6],就可以制备出高质量的石墨烯了。但用此法制备的石墨烯产率低,成本高,不能满足工业化和规模化生产要求,一般作为实验室小规模制备的方法。

3.2 氧化-还原法

氧化-还原法是指将天然石墨与强酸和强氧化性物质反应生成氧化石墨烯(GO),利用其表面的官能团将石墨烯层与层之间撑开,经过超声分散制备成单层氧化石墨烯,再加入还原剂去除氧化石墨烯表面的含氧基团(如羧基、环氧基、羟基等),最后得到石墨烯^[6]。

氧化-还原法的一个主要问题就是使用大量的氧化还原剂会造成环境污染,同时制备的石墨烯也存在一定的缺陷。例如,五元环、七元环等拓扑缺陷或存在 $-OH$ 基团的结构缺陷,这些将导致石墨烯部分电学性能的损失,使石墨烯的应用受到限制。

3.3 化学气相沉积法

化学气相沉积法(CVD)是指反应物质在气态条件下发生化学反应,生成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。

近年来,已经有许多方法在镍的基底上生长出单层或者少层的石墨烯,再通过刻蚀的方法去除镍基底或转移石墨烯层。但用此法得到的只是多层石墨烯薄膜或者不均一的单层石墨烯薄膜^[7]。

在 CVD 的过程中,需要先将碳沉积在金属底板上,再使用一些聚合物把它转移到目标的底物上。这样的过程太过复杂,以至于很难与现有的硅材料在微纳米电子领域进行竞争。为了方便在硅的载片上制取石墨烯,科学家们使用了离子注入法。这种方法首先将高速电子激发后形成的碳离子打向硅板,将其注入硅表面。离子态的碳并不稳定,通过退火很快会在载体中形成单质,从而完成了两个物质的混合。然而,这样的方法会破坏载体的表面,并且是不可逆的。

为解决这个问题,科学家们提出了在硅表面负载一层镍来解决这个问题。镍层可以吸收射入的碳离子,减小硅片表面的损伤;并且碳在镍中具有一定的溶解度,通过退火可以使碳熔出在镍的表面,制备表面负载的碳化合物。基于此思路, Kim 等^[8]通过上述方法,成功在金属镍表面制备得到层状石墨烯(图 3)。作者通过系统研究退火条件对于石墨烯质量的影响,发现退火温度相比退火时间对石墨烯的质量影响更大,并且用这样的方法在低温下(600 °C)就可以得到高质量的石墨烯。

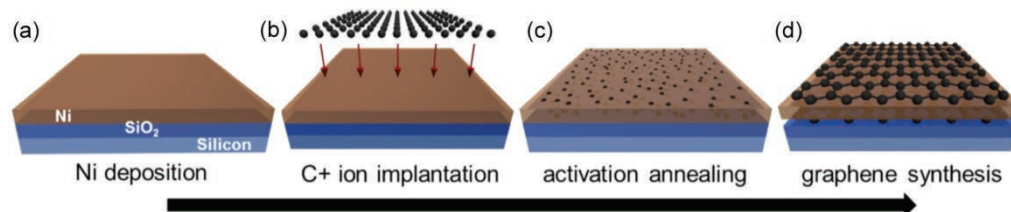


图3 CVD法合成石墨烯层的步骤与原理^[8]

(a) 镍在硅基底的沉积; (b) 碳离子的注入; (c) 退火活化; (d) 石墨烯的合成

我们推测,碳原子在熔出时首先在表面形成了一个单层。由于所有的碳原子外层的化合价都已经饱和,因此多余的碳在熔出时就会形成新的单层石墨烯。

理论上说,用 CVD 法制备的石墨烯质量高,面积大,但是理想的基片材料单晶硅的价格太过于昂贵,这可能是影响石墨烯工业化生产的重要因素。总的来说,CVD 法可以做到制备大量的石墨烯,但成本较高,工艺也太过复杂,仍需要进一步的摸索。

3.4 湿球磨法

尽管机械剥离、氧化还原和气相沉积等方法有着很好的应用现状,但这些方法都不适合石墨烯的大规模工业生产。为解决这个问题,在 2010 年,Peukert 等^[9]在前人工作的基础上首次使用球磨机产出了石墨烯。球磨法的原理是利用外在的机械力来打破石墨层间的分子间作用力,使层与层分开。湿球磨法使用液体作为介质来研磨,其好处在于随着石墨烯的尺寸减小,表面积增大,表面能也增大,当石墨烯的总表面能大于机械力能够提供的能量时,就不能进一步缩小石墨烯的尺寸了。湿法可以通过石墨烯在溶液中吸附表面活性剂等物种降低表面能,不仅可以进一步减小尺寸,还可以防止团聚。文中作者使用了十二烷基硫酸钠作为表面活性剂来降低生成的石墨烯团聚的概率,获得了良好的成效。通过透射电子显微镜、拉曼光谱和原子力学显微镜等表征手段有效地证明了少层石墨烯的存在。尽管湿球磨法方法简单,但也存在着一定问题。首先,由于球磨机能量很高,因此石墨烯极易被破坏形成缺陷。其次,湿法球磨需要的时间很长(约几十个小时)^[10],生产效率不足。尽管存在着一些不足,但由于其工业化条件相对成熟,可行性高,湿球磨法仍然是石墨烯制备中较有前景的方法之一。

3.5 其他方法

除此之外, 石墨烯的制备方法还有高温还原法、光照还原法、外延晶体生长法、微波法、电弧法、电化学法、溶剂热法、溶剂剥离法和超声法等等。如何综合运用各种方法的优点, 从中取长补短, 解决石墨烯的合成难题, 完善其结构和性能是今后研究中的重点, 仍需进一步的努力。

4 石墨烯的物理性质

4.1 导电性

上文已经介绍过, 石墨烯表面存在大量的 π 电子, 其大 π 键的电子数随着碳原子的增加无限增大。大 π 键的存在相当于电子的离域, 允许了电子在石墨烯表面的自由流动。因此, 石墨烯中的电子具有很好的流动性, 也意味着它在导电方面有着良好的性质。石墨烯的导电性质还与其他的一些物理方面的问题有着密切的关联^[11,12]。

4.2 导热性

在热学性质方面, 石墨烯的导热性能相对于碳纳米管有一定优势。单层石墨烯的导热性能要好于普通的碳纳米管, 优异的导热性能使得石墨烯有望作为一种优秀的散热材料。

4.3 透光性及其他

石墨烯的透光性非常好, 这使得我们肉眼看上去几乎是透明的。在几层石墨烯厚度范围内, 厚度和吸收率呈线性关系。大面积的石墨烯薄膜一样具有优异的光学特性, 光学特性随厚度的改变而发生变化。透光率这么好的材料完全有希望成为新一代显示器的材料。

在其他领域, 石墨烯还具有声光电方面的强可塑性、不可被气体穿透、软而脆、透明、在室温下稳定且保持其固有性质等出众的性质^[13]。这使得科学家们对它的兴趣越发浓厚。

另外值得注意的是, 石墨烯独特的超大二维平面性质使科学家们第一次从实验上验证了狄拉克锥(Dirac Cone)的存在。石墨烯的二维拓扑结构, 使其能带在电子填充交接的位置显示出锥形的结构, 从而具有优异的电子传输效应^[14]。

除此之外, 石墨烯还有着让人意想不到的妙用, 即提供低纬度和超高压条件的容器。

5 石墨烯的应用

石墨烯是一种集多种优异性质于一身的新型无机材料, 在化学、生物等领域都有十分广泛的应用^[15]。在化学方面, 由于其表面积大, 可以用来吸附气体; 而表面的 π 电子又允许其与金属进行配位, 从而实现负载。其导电性与延展性也使得一类柔性锂电池应运而生。在生物方面, 氧化石墨烯可以溶解于水, 从而实现药物负载。那么, 对于化学家而言, 石墨烯具体的好处在哪些地方呢? 该如何最好地利用它来进行化学研究的构建呢? 接下来, 不妨通过几个具体的前沿领域实例来展开分析。

5.1 石墨烯吸附气体: 含氮基团修饰的石墨烯在气体吸收领域的应用

石墨烯的 2D 结构让所有的碳原子都排列在同一平面上, 没有包裹在内部而未露于表面的碳原子。相对较大的比表面积赋予了它许多与众不同的特性^[13]。另外, 石墨烯表面丰富并且具有活性的 π 电子也让它具备了一定的化学活性。基于此, 许多科学家便设想着以石墨烯为载体, 进行化学反应。在进一步讨论之前, 要先来谈一谈什么是模板。众所周知, 化学反应中经常使用催化剂来加速或者抑制反应的进行, 而这些催化剂可能会团聚^[16]。模板就是一个分子级别的支架, 把催化剂固定住, 防止它们团聚或者发生其他变化。一个比较合理的想法就是在石墨烯表面负载过渡金属及其化合物, 起到固定和支架的作用(图 4a)^[17,18]。金属原子的 d 电子云与石墨烯的 π 电子云重叠形成 $d-p$ π 键, 使其稳定存在。同时, 其大表面积又能让它表面负载的催化剂与反应物的接触面积最大(图 4b), 从而提高催化效率。

石墨烯本身的良好性质如果能够借助其他物质发扬出来, 而被借助的物质又能在石墨烯载体上发挥其特性, 两者相辅相成, 那就一定能发挥出更大的威力。

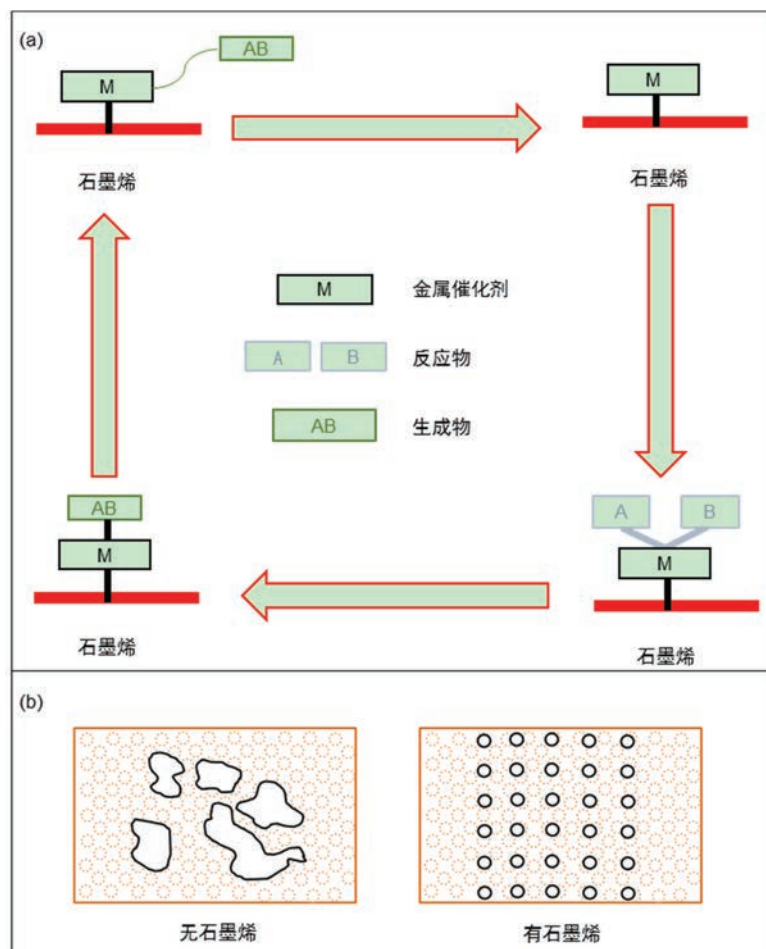


图 4 石墨烯负载的催化循环机理与效果

(a) 一种以石墨烯为载体的金属催化反应的可能机理。其中 A 与 B 为两种反应物发生化合反应生成 AB。在这个循环中，金属催化剂 M 负载在石墨烯上，起到了催化作用，而石墨烯起到的则是模板作用；(b) 石墨烯载体对于催化剂分散效果示意图

长期以来，科学家们都在努力开发一种以石墨烯为原料的气体吸附剂。其原理如图 5a 所示，将石墨烯设计成一种气体的捕获装置，当大量气体充入的时候，其可以被附着在石墨烯上，便于更好地对其进行后续处理。

然而，正如之前所提到的，单层石墨烯的制备较为困难，在实际应用中以多层为主，此时就会出现一些不利的情况。一方面是气体的释放会受到位阻的限制，石墨烯基底的使用效果大大降低。另一方面，多层石墨烯在比表面积上必然不如单层石墨烯，这就减小了石墨烯表面积大的优势。为了尽可能地增加石墨烯的表面积，Liu 等^[19]设计了一个以胺类化合物为主的脚手架结构(图 5b)，图中的蓝线代表胺类化合物。胺类化合物以(1)、(2)或(3)的方式链接石墨烯的两层。显然，(1)方式能够最大程度地撑开两层，(3)方式则效果差一点，(2)方式效果最差。但无论如何当选用了合适种类的胺类之后，这种石墨烯复合材料就可以有更大的层间距，从而让每一层跟气体分子有更大面积的接触。这样的修饰很好地分开了两层石墨烯分子，增大了层间距。随后他们又利用改装过的石墨烯介孔材料吸收二氧化碳气体。经过测试，胺化的石墨烯将石墨烯的二氧化碳吸收效率提高了一倍。

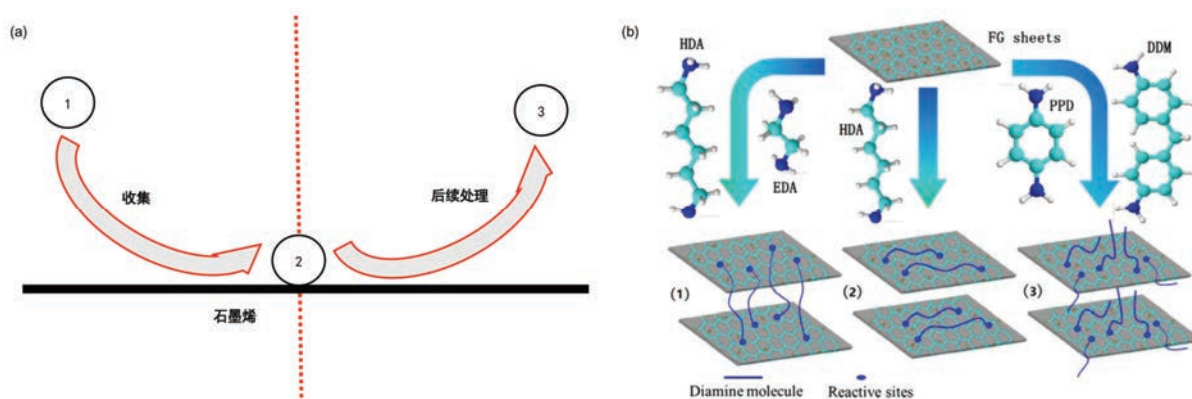


图5 石墨烯作为载体的机理

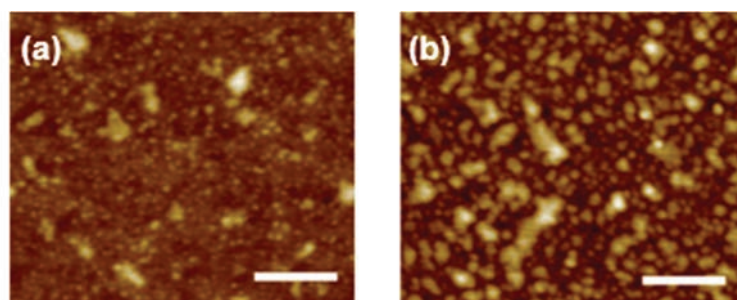
(a) 石墨烯气体吸收原理和脚手架分子的原理；(b) 胺类化合物为脚手架撑开的石墨烯^[19]

电子版为彩图

这样一来，通过化学改装的手段，石墨烯和胺类物质完美地结合到了一起，石墨烯层间距离增大，大大提高了石墨烯吸收气体的效率。未来进行气体的收集与处理的步骤可能就会用到石墨烯这一优秀材料。

5.2 化学修饰的石墨烯：石墨烯氧化物在药物运输中的应用

药物运输一直是药物科学中的核心问题，也是生物体系里十分关键的问题。有些药尽管药效很好，但不溶于水，这使得其很难直接应用。一类解决方法是通过直接修饰药物的官能团来改变其溶解性，但这里存在着降低药效的风险。而另一类思路则是通过将药物和某种载体进行负载，从而使其可以溶解在水中。戴宏杰等^[20]先将石墨烯与氯化钠共研磨，用水溶解并过滤后用 Hummers 法(酸性高锰酸钾氧化)制备了纳米级别的石墨烯氧化物(NGO)。接下来，将其与聚乙二醇(PEG)发生反应得到了化合物 NGO-PEG (图 6a)。这两个物质的分子量大，且富含含氧官能团，因此无论是从色散力还是氢键都对于一种叫做 SN-38 的药物有着很强的作用力，生成的 NGO-PEG 与 SN-38 的复合物表面富含羟基、羧基等易溶性基团，可以溶解在水中(图 7)。这样，NGO-PEG 就可以帮助药物 SN-38 溶解在水中，极大地有利其在生命体中的药效发挥。此法对于其他很多药物都有普适性，是一种很有前景的药物运输手段。

图6 NGO-PEG (a)与 GO-PEG-SN38 (b)的原子力学显微镜(AFM)图^[20]

标尺：100 nm

可以看出，通过研磨法制备的石墨烯氧化物的尺寸显然小于传统的 Hummers 法得到的颗粒的尺寸。图 6 中的标尺大小是 100 nm。

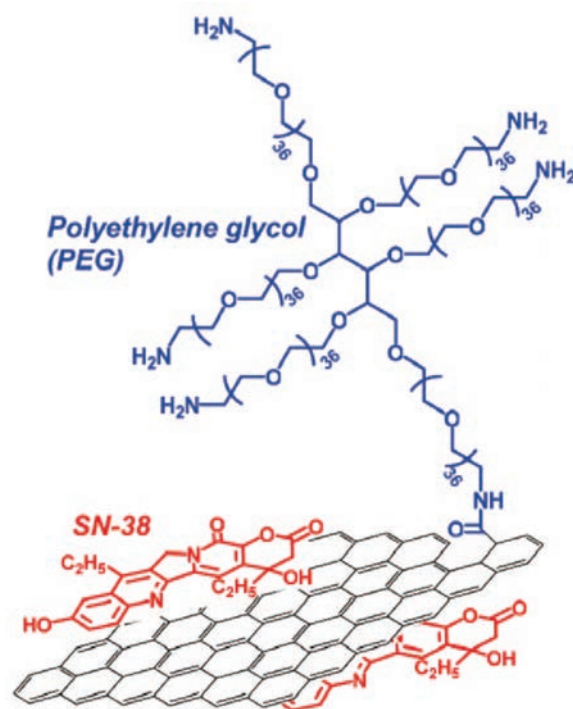


图7 NGO-PEG 与 SN-38 形成物质的结构示意图^[20]

5.3 石墨烯的妙用：用于观察低维度冰晶体结构

低维度水的性质长期以来吸引着科学家们的注意。这些被吸附的或者被限域的水在诸如毛细现象和纳米科技中有许多有意无意的应用。对于水的其他相，比如冰，它们的微观结构，依然很难直接观察。

Grigorieva 与其合作者^[21]利用石墨烯的分子间作用力，将水分子置于单层石墨烯之上，再用一个石墨烯单层覆盖以将少量的水限制在其中。由于石墨烯片之间的距离极小，因此石墨烯层间的作用力极强，产生的压强甚至可以达到数十亿帕。利用石墨烯层与层之间的紧密的范德华力，透射电子显微镜(TEM)的结果表明，水分子居然排列成了立方体的结构(图 8a)！这样的实验结果和理论模拟的二维水分子结构十分类似(图 8b)。

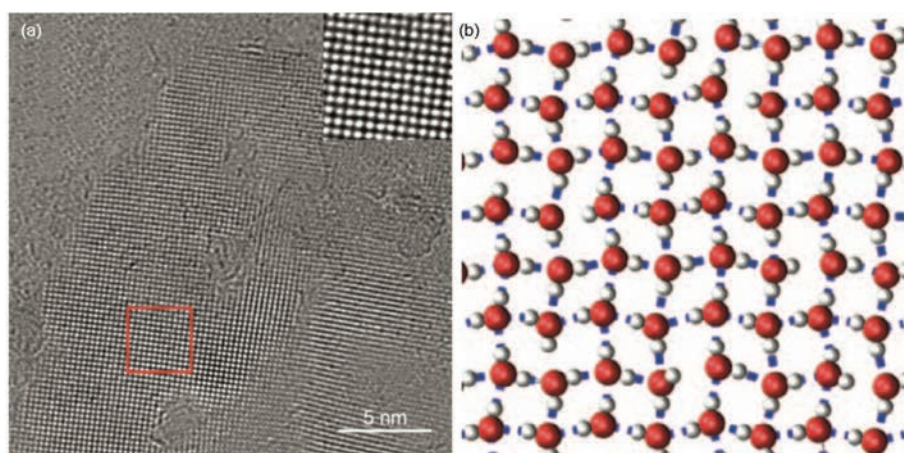


图8 冰晶体的实验与模型图片

(a) 石墨烯内部冰晶体的透射电子显微镜(TEM)图^[21]；(b) 分子模拟的 2D 水分子结构^[21]

这项工作不仅验证了人们之前的理论猜想，也同时得到了低维冰的具体形貌。还有值得注意的一点在于，它开创了一个全新的超高压观察物质的方法。利用范德华力，可以做到普通材料难以企及的上万大气压的压强，在这个体系下，或许将和我们已知的规则完全不同。

1936 年的诺贝尔物理学奖获得者 Anderson 提出过一个概念，叫做“More is different”^[22]。所谓一个维度自有其维度的精彩，当我们只有一屋子的空气时，我们什么异常现象都看不到。而只有在我们的大气环境中，我们才能发现阴晴变换，才有了台风、龙卷风等神奇现象。石墨烯就是帮助我们理解超高压环境与低维科学的途径，它可以帮助我们更完整地认识这个世界。

5.4 石墨烯在柔性锂电池中的应用

之前介绍了石墨烯在科研中的应用，离我们日常生活相距较远。那么现在介绍的石墨烯还是以载体的身份，同我们生活中常见的科技结晶——锂电池，擦出奇妙的火花。

近年来，随着科技的高速发展，尤其是 Google 眼镜、曲屏手机的诞生，使人们对电子产品小型化、多样性和可变性的需求日益增长。然而对于现有的电池和超级电容器等很难实现灵活弯折，在未来恐怕难以满足对柔性电子技术发展的需求。而如果利用石墨烯作为锂电池的阴极负载锂离子，能有效应对现状，使电子产品更好地为人类服务(图 9)。

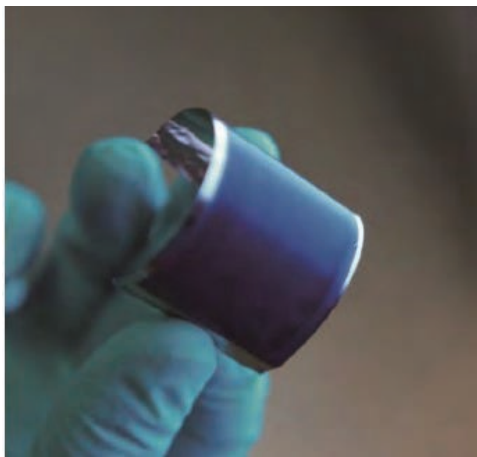


图 9 柔性锂电池照片

那么，石墨烯是如何应用于柔性锂电池呢？采用喷涂、浸润、涂覆等不同方法，将石墨烯附着于各类柔性基底上，利用基底提供柔性支撑，石墨烯提供导电网络，形成了石墨烯/柔性基体复合结构。以这样的复合结构作为载体，就可以很好地保持其电池性能，并同时赋予其可弯折的特性。许多常见的柔性材料，如高分子膜、纸、纺织布等，都可以作为这类电极的原材料。这样的电极除了柔软之外，还有电学、能垒方面的优势。此外，由于石墨烯特殊的二维层状结构^[23-25]，若采用真空抽滤等方法大量制备官能团化的石墨烯，也使得石墨烯薄膜具有高的可弯折和力学特性。

然而要考虑到，目前制备锂电池的原材料，如钴酸锂、石墨等，均为粉体材料。若改用将锂电池加入石墨烯，在猛烈撞击后，这些粉体材料与石墨烯很容易发生分离，从而造成器件性能急剧劣化^[26]。上文也提到，要制备含石墨烯的柔性电极，绝大部分步骤都要在真空下进行抽滤等操作，与当前使用的涂敷技术相比，电能消耗更大，并且也难以进行大批量生产，需要开发一套全新的电极制作的工艺过程来支持这项产业。

在锂离子电池中石墨烯的应用主要可以概括为两个方面：一是高分子、纸、纺织布等提供柔性骨架，石墨烯作为一种掺杂物用以提高柔性极片的电子导电特性；二是石墨烯薄膜直接作为柔性基体或柔性电极使用。石墨烯薄膜直接作为柔性基底和载体，能够显著减小电极的质量，提高电池的

整体能量水平,在目前看来具有更广阔的发展前景。

在未来,若想在柔性锂离子电池方面取得较大进展,首当其冲的便是发挥其“柔性”的特点,在这柔性电极的基础上,进一步发展高可变形锂离子电池,以使其适应各种复杂的受力应用。同时还应当提升其作为电池的性能,譬如容量、充放电效率等。如果石墨烯在这一方面能获得提升,或许未来石墨烯柔性锂离子电池将不止应用于手机等小型电子产品的领域,经过适当的电化学性能和力学性能改进之后,将拓展到整个电子领域。而石墨烯载体所表现出的前景,也将进入各大电子厂商的视野。

6 石墨烯应用的挑战

我们能仅仅这样积极乐观地看待石墨烯吗?石墨烯真的已经是新时代的救世主吗?我相信,任何事物如果只从其正面去看待它,得到的结果一定会是片面的、肤浅的,在理解上一定出现偏差,这样的责任只会由后人去承担。因此在这里,我们也想谈谈石墨烯的一些缺点。

从工艺上讲,到目前为止,还没有一个方法能够大批量、工业化地制造石墨烯。它的制备还停留在实验室阶段,并且是小规模、高成本的。在锂离子电池领域,石墨烯载体在成本方面完败给硅/碳化硅载体,却没有高人一等的负载性能,也就是说,大多关于石墨烯产业的设想,更多的是概念上的炒作。

同时,石墨烯氧化物尽管吸收污物的能力较强,但是对污物的选择性吸收却显能力不足^[27],这也是由其结构特点造成的。

从理论上讲,石墨烯在未来的挑战可以简要分为四个方面:两个宏观,两个微观。分别是宏观制备、宏观组装、微量分散和微型器件。现行规模化制备石墨烯基本上是以强氧化剂氧化石墨来制备石墨烯氧化物(Hummers 法^[28]),而这会产生大量的废水废气,而且制备得到的石墨烯质量也不佳。不仅在原料这一步有缺陷,在我们用石墨烯制备所需要材料的路上也存在着许多的困难。尽管目前浙江大学高超教授课题组^[27]制备出石墨烯气凝胶、纺织材料等让我们看到了石墨烯宏观组装的曙光,但距离人们一开始设想的譬如进行杂原子掺杂调控能带等选择性调控还有很遥远的距离。

在微观方面,我们很难均匀地分散石墨烯,若要将其制成器件,我们在调控石墨烯及氧化石墨烯阵列上的技术也远远不够成熟……

综上所述,石墨烯在成本、制备、应用等方面还有很多的不足。如果这些缺点无法解决,那它距离人类的“救世主”还有很大的距离,甚至只是人类科学史上的一位过客。

7 结语

那该如何看待石墨烯优缺点之间的矛盾呢?

2004 年分离出单层石墨烯的诺贝尔奖得主 Geim^[30]在他的综述中写到:“如果我们能对石墨烯的非电子效应有一个更加深入的认识,将有可能迎来石墨烯领域的迸发期。但是,如果过早定论说石墨烯能够替代现今使用的一些材料,哪怕是在结构上相似的碳纳米管,那都是不合适的。而希望它能够立刻商品化之类的想法,都是幼稚可笑的。”他更是将石墨烯称为“the sleeping beauty”,寓意为蒙尘的瑰宝。或许将来石墨烯可能走上大众舞台,扮演重要角色,但至少现在这块明珠依然蒙尘,最终的闪亮还要依靠科学家们在其发展的道路上开拓进取,实现其美好的前景。

参 考 文 献

- [1] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, 306 (5696), 666.
- [2] Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, 318 (6042), 162.

- [3] Neto, A. C.; Guinea, F.; Peres, N. M.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K. *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81* (1), 109.
- [4] Zhao, Y.; Hu, C.; Hu, Y.; Cheng, H.; Shi, G.; Qu, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *124* (45), 11533.
- [5] Wallace, P. R. *Phys. Rev.* **1947**, *71* (9), 622.
- [6] (a) Dahn, J. R.; Zheng, T.; Liu, Y.; Xue, J. S. *Science* **1995**, *270* (5236), 590.
(b) Yoo, E.; Kim, J.; Hosono, E.; Zhou, H. S.; Kudo, T.; Honma, I. *Nano Lett.* **2008**, *8* (8), 2277.
- [7] Gilje, S.; Han, S.; Wang, M.; Wang, K. L.; Kaner, R. B. *Nano Lett.* **2007**, *7* (11), 3394.
- [8] Kim, J.; Lee, G.; Kim, J. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *107* (3), 033104.
- [9] Knieke, C.; Berger, A.; Voigt, M.; Taylor, R. N.; Röhl, K. J.; Peukert, W. *Carbon* **2010**, *48* (11), 3196.
- [10] Yi, M.; Shen, Z. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (22), 11700.
- [11] Zhang, R.; Chen, W. *Biosens. Bioelectron.* **2017**, *89*, 249.
- [12] Georgakilas, V.; Tiwari, J. N.; Kemp, K. C.; Perman, J. A.; Bourlinos, A. B.; Kim, K. S.; Zboril, R. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (9), 5464.
- [13] Huang, X.; Yin, Z.; Wu, S.; Qi, X.; He, Q.; Zhang, Q.; Yan, Q.; Boey, F.; Zhang, H. *Small* **2011**, *7* (14), 1876.
- [14] Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Nat. Mater.* **2007**, *6* (3), 183.
- [15] 柏嵩, 沈小平. 化学进展, **2010**, *22* (11), 2106.
- [16] Chen, X.; Wu, G.; Chen, J.; Chen, X.; Xie, Z.; Wang, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (11), 3693.
- [17] Anandan, S.; Narasinga, R. T.; Sathish, M.; Rangappa, D.; Honma, I.; Miyauchi, M. *ACS Appl. Mat. Interfaces* **2012**, *5* (1), 207.
- [18] Suhas, D. P.; Raghu, A. V.; Jeong, H. M.; Aminabhavi, T. M. *RSC Adv.* **2013**, *3* (38), 17120.
- [19] Li, B. Y.; Fan, K.; Ma, X.; Liu, Y.; Chen, T.; Cheng, Z.; Wang, X.; Jiang, J. X.; Liu, X. Y. *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, *478*, 36.
- [20] Liu, Z.; Robinson, J. T.; Sun, X.; Dai, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (33), 10876.
- [21] Algara-Siller, G.; Lehtinen, O.; Wang, F.; Nair, R. R.; Kaiser, U.; Wu, H.; Geim, A. K.; Grigorieva, I. V. *Nature* **2015**, *519* (7544), 443.
- [22] Anderson, P. W. *Science* **1972**, *177* (4047), 393.
- [23] Dikin, D. A.; Stankovich, S.; Zimney, E. J.; Piner, R. D.; Dommett, G.; Evmenenko, G.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. *Nature* **2007**, *448* (7152), 457.
- [24] Ha, S. H.; Jeong, Y. S.; Lee, Y. J. *ACS Appl. Mat. Interfaces* **2013**, *5* (23), 12295.
- [25] Park, H. H.; Choi, Y.; Kim, B.; Yun, Y. S.; Jin, H. J. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2013**, *13* (12), 7950.
- [26] Luo, S.; Wang, K.; Wang, J.; Jiang, K.; Li, Q.; Fan, S. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (17), 2294.
- [27] Sun, H.; Xu, Z.; Gao, C. *Adv. Mater.*, **2013**, *25* (18), 2554-2560.
- [28] Hummers, W. S., Jr.; Offeman, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80* (6), 1339.
- [29] Li, Z.; Liu, Z.; Sun, H.; Gao, C. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (15), 7046.
- [30] Geim, A. K. *Science* **2009**, *324* (5934), 1530.