

Research Progress in Preparation Technology of Graphene

Jian Gu^{1,2*}, Yunfeng He¹, Xiaoping Zhang¹, Lei Fu², Wenyang Yang¹, Aimin Pang¹

¹Hubei Institute of Aerospace Chemotechnology, Xiangyang Hubei

²College of Chemistry and Molecular Science, Wuhan University, Wuhan Hubei

Email: *gujian9804@163.com

Received: Oct. 25th, 2016; accepted: Nov. 18th, 2016; published: Nov. 21st, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Graphene is a kind of crystallized carbon nanomaterial with two-dimensional structure, and its excellent electrical conductivity, thermal conductivity, optical and mechanical properties have attracted tremendous interests of scientists. Graphene can be widely used in the fields of materials, electronics, physics, chemistry, energy resources, biomedicines, and so on. The references at home and abroad in recent years have been referred. The preparation methods of graphene are reviewed in detail, and the technical problems encountered in the research are also described. Finally, the improvement ideas on the preparation methods of graphene are prospected.

Keywords

Graphene, Nanomaterial, Preparation Methods

石墨烯材料制备技术研究进展

顾健^{1,2*}, 何云凤¹, 张小平¹, 付磊², 杨文阳¹, 庞爱民¹

¹湖北航天化学技术研究所, 湖北 襄阳

²武汉大学, 化学与分子科学学院, 湖北 武汉

Email: *gujian9804@163.com

收稿日期: 2016年10月25日; 录用日期: 2016年11月18日; 发布日期: 2016年11月21日

*通讯作者。

文章引用: 顾健, 何云凤, 张小平, 付磊, 杨文阳, 庞爱民. 石墨烯材料制备技术研究进展[J]. 材料科学, 2016, 6(6): 346-360. <http://dx.doi.org/10.12677/ms.2016.66045>

摘要

石墨烯是二维晶体结构的碳纳米材料, 其具有优异的导电、导热、光学和力学特性引起了研究者的浓厚兴趣, 在材料、电子、物理、化学、能源、生物医药等众多领域具有广阔的应用前景。本文详细综述了近年来国内外参考文献对于石墨烯制备方法的研究, 并指出了目前各种石墨烯制备方法中存在的问题。最后, 本文对石墨烯制备方法的改进方向进行了展望。

关键词

石墨烯, 纳米材料, 制备方法

1. 引言

随着科技的进步、时代的发展, 具有特殊性质、优异性能的材料日趋增多。石墨烯(Graphene)是一种由碳原子以 sp^2 杂化轨道组成六角型呈蜂窝晶格的平面薄膜, 只有一个碳原子厚度的二维材料[1] [2] [3] [4] (见图 1)。其厚度仅有 0.335 纳米, 只有头发丝直径的二十万分之一[5]。从石墨烯上“裁剪”出不同形状的片层, 翘曲能够得到零维的富勒烯(fullerene), 卷曲可以得到一维的碳纳米管(carbon nanotube), 堆叠可以得到三维的石墨(graphite) (见图 2) [1] [6], 因此我们可以说石墨烯是构成其它碳材料的基本单元, 是目前为止最为理想的碳材料[7]。

石墨烯最早是 2004 年由英国曼彻斯特大学物理学家安德烈·海姆(Andre Geim)和康斯坦丁·诺沃肖洛夫(Kostya Novoselov)发现的, 他们使用了一种被称为机械微应力技术(micromechanical cleavage)的简单方法, 并因此共同获得 2010 年诺贝尔物理学奖[2]。正是这种简单方法制备出来的简单物质——石墨烯推翻了科学界一个长久以来的错误认识——任何二维晶体不能在有限的温度下稳定存在[8] [9]。事实证明, 悬浮着的石墨烯表面是不平整的, 存在着些许的起伏, 这种起伏在其表面形成三维的褶皱, 正是这些褶皱才使得石墨烯能够稳定存在(见图 3) [10]。因此, 以石墨烯为代表的二维晶体材料的成功制备, 开辟了新型纳米材料和功能材料/器件发展的新纪元, 其一出现就成为纳米材料领域的新宠, 经过 10 年研究, 目前石墨烯及其衍生材料依然是新材料领域的研究和应用热点。

2. 石墨烯的特性

石墨烯独特的晶体结构, 使其具有许多独特的性能, 如优异的光学特性[11] [12]、良好的导电性和导热性[13] [14] [15] [16]、高的力学强度[17]、高载流子迁移速率[18] [19]和超大的比表面积[20]等, 这些特性吸引了无数科学家的研究兴趣。

2.1. 光学特性

石墨烯具有独特的光学性能, 从光学角度来说, 石墨烯是一种“透明”的导体材料, 能够代替现在的液晶透明电极。同时, 石墨烯有望应用于光限幅效应领域。在可见光范围内, Nair 等人[21]在几十个微米级的小孔上覆盖上石墨烯, 照射白光后发现单层石墨烯仅吸收了约 2.3%左右的可见光, 即透过率达到 97.7%。在红外波段范围内, Li 等人[22]对石墨烯 $700\sim 8000\text{ cm}^{-1}$ 谱段做了研究, 发现石墨烯中存在着多子交互作用; 红外光在所有波段的吸收和传输曲线随着门电压的增大而由定值变得有一定的起伏。在 1250 cm^{-1} 处, 吸收曲线达到波谷, 波峰向高频方向移动, 并且受电压的影响逐渐减小; 另外, 石墨烯的光学传导率主要是由载流子占据的最高能级(即 $2E_F$)控制的, 这就保证了石墨烯的高载流子迁移率。

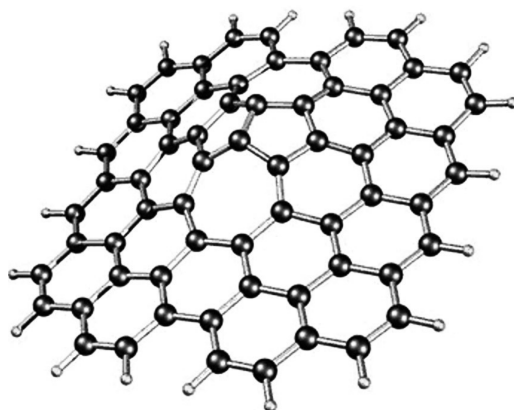


Figure 1. Graphene

图 1. 石墨烯

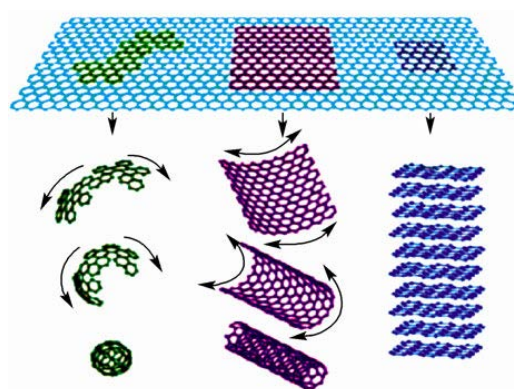


Figure 2. Graphene: the basic unit of carbon materials [2]

图 2. 石墨烯：碳材料的基本单元[2]

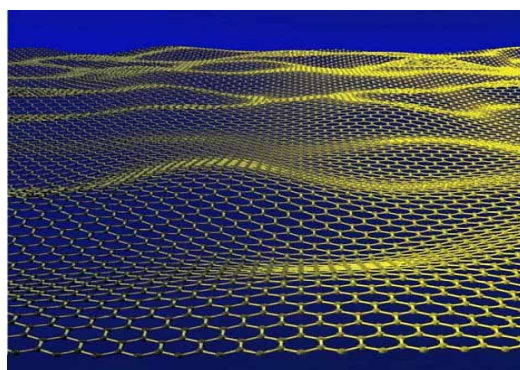


Figure 3. Surface state of graphene: three-dimensional wrinkle

图 3. 石墨烯表面状态：三维褶皱

2.2. 电学特性

石墨烯的每个碳原子均为 sp^2 杂化, 并贡献剩余一个 p 轨道电子形成一个大 π 键, 电子可以自由移动, 石墨烯是金属或零带隙半导体[23] [24]。由于石墨烯结构非常稳定, 迄今为止, 研究者仍未发现石墨烯中有碳原子缺失的情况。石墨烯中各碳原子之间的连接非常柔韧, 当施加外部机械力时, 碳原子面就弯曲变形, 从而使碳原子不必重新排列来适应外力, 也就保持了结构稳定。这种稳定的晶格结构使碳原子具

有优异的电学特性。石墨烯和传统的半导体不一样的是其电子有和光子相似的行为，运行速率为光速的1/300，远远超过了电子在一般导体中的运动速度。石墨烯的准粒子行为可以用狄拉克方程来描述，因此相对于其它材料来说石墨烯具有奇异的电学性质。

石墨烯具有高电子迁移率的特性，电子在石墨烯中传输时不易发生散射，迁移率可达 $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ，在某些特定条件下，甚至能够达到 $2.5 \times 10^5 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ，约为硅中电子迁移率的140倍，可以在超级计算机、触摸屏和光子传感器等微电子设备领域“大显身手”[18]。石墨烯的电阻率非常小，其电导率可达 10^4 S/m ，是室温下导电性最佳的材料，并且其低温条件下电阻率甚至趋近于零[19]。

2.3. 热学特性

在发现石墨烯以前，大多数物理学家都认为，热力学涨落是不允许任何二维晶体在有限温度下存在的，因此石墨烯的发现震撼了物理学界。Balandin 等人[15]利用共焦显微镜拉曼光谱中激光能量和 G 峰频率的关系首次测得室温条件下石墨烯的热导率在 $(4.84 \pm 0.44) \times 10^3$ 到 $(5.30 \pm 0.48) \times 10^3 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 之间，高于碳纳米管和金刚石，是室温下铜的热导率的10多倍，也是目前热导率最高的材料。J. H. Seol 等人[25]以 SiO_2 做衬底测量了石墨烯被刻蚀前后热阻值的变化，测得的热导率为 $600 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ，高于大多数金属材料，但是远低于其理论值。

2.4. 力学特性

石墨是矿物质中最软的，其莫氏硬度只有1~2级，但被分离成一个碳原子厚度的石墨烯后，性能则发生突变。与普通钢材相比，石墨烯薄膜在质量上要轻6倍，密度上小5~6倍，抗拉强度大10倍，抗弯刚度大13倍。其硬度将比莫氏硬度10级的金刚石还高，是已知材料中强度和硬度最高的晶体结构。但是它却又拥有很好的韧性，且可以弯曲。Gomez-Navarro 等人[26]对单层石墨烯的力学性质做了测量，结果表明石墨烯具有极好的硬度和柔韧性。Bunch 等人[27]研究发现微米尺寸下的石墨烯的弹性常数为 0.2 N/m ，而 Frank 等人[28]通过实验发现悬挂的2~8nm厚的石墨烯薄膜的弹性常数约为 $1.0\sim 5.0 \text{ N/m}$ ，其抗拉强度和弹性模量分别为 125 GPa 和 1.1 TPa 。研究人员通过计算得知，石墨烯每100nm距离上可承受的压力约为 $2.9 \mu\text{N}$ ，如果将石墨烯做成包装袋(厚度约100nm)，那么它就能够承受约2000kg重的物体，承受能力是相当巨大的[17]。

3. 石墨烯的制备方法

石墨烯独特的物理、化学性质使得该材料在众多的科学研究领域都有着巨大的应用价值，要想满足石墨烯的工业化生产需求就需要尽可能地降低生产成本，实现石墨烯的大规模、高质量、可调控生长，因此寻求合适的制备方法对石墨烯的应用而言就显得十分重要。目前，石墨烯的制备方法主要包括 Top-down 和 Bottom-up 两种途径，其中 Top-down 法包括：微机械剥离法[1]、氧化石墨烯还原法[29] [30]、液相剥离法[31] [32]、微波辅助化学法[33] [34]、碳纳米管切割法[35] [36]、电化学法[37] [38]和机械球磨法[39] [40]等，而 Bottom-up 法包括：化学气相沉积法[41] [42] [43] [44]、SiC 外延生长法[45] [46]、固态碳源催化法[47] [48] [49]、有机合成法[50] [51]等。下面就近年来关于石墨烯制备方法的研究成果进行归纳和总结。

3.1. Top-Down 法

1) 微机械剥离法

Geim 等[2]于2004年用一种极为简单的“微机械剥离法”成功地从高定向热解石墨(HOPG)上剥离并观测到单层石墨烯。该方法首先将 HOPG 表面用氧等离子刻蚀微槽，并用光刻胶将其转移到玻璃衬底上，

HOPG 厚度逐步降低, 会有些很薄的片层留在衬底上, 其中包括单层石墨烯片(10 μm 尺寸); 再将贴有微片的玻璃衬底放入丙酮溶液中超声处理, 之后在溶液中加入单晶硅片, 单层石墨烯会在范德华力作用下吸附在硅片表面。该方法采用机械力来分离已知的最薄材料, 并因此获得“2010 年诺贝尔物理学奖”。

其优点是可以获得采用其它方法时无法实现的极高品质石墨烯片(晶体缺陷少), 石墨烯片的宽度能达到微米级, 并且制备过程绿色无污染。缺点是石墨烯片的制备过程繁琐, 尺寸及层数难以控制, 生产效率也较低。因此, 微机械剥离法只适用于实验室中小规模的制备, 不能满足工业化和规模化的生产要求。

2) 氧化石墨烯还原法

氧化还原法是将石墨用强酸氧化生成氧化石墨, 超声后得到氧化石墨烯, 然后进行还原生成石墨烯的方法, 其基本原理如图 4 所示。具体步骤: 用无机强质子酸(如浓硫酸、发烟硝酸或他们的混合物)于反应室处理原始石墨, 将强酸小分子插入石墨层间; 其次再加入强氧化剂(如 KMnO_4 、 KClO_4 等)将其进行氧化, 削弱石墨层间作用力; 然后超声处理, 得到氧化石墨烯; 最后加入还原剂(NaBH_4 、水合肼、 KOH 、 NaOH 等), 还原去除含氧官能团得到石墨烯。

目前, 制备氧化石墨烯的技术已经成熟, 用石墨制备氧化石墨是低成本、大规模制备石墨烯的起点。石墨本身是一种憎水性物质, 与其相比, 氧化石墨的氧化物边缘含有大量的羟基、羧基等基团, 层间含有环氧和羧基等含氧基团, 是一种亲水性物质。氧化石墨的层间距(7~1.2 nm)较原始石墨层间距大, 有利于将其它物质分子/原子插入。研究表明氧化石墨表面和边缘有大量官能团, 易与极性物质发生反应, 得到改性氧化石墨。氧化石墨的有机改性可使氧化石墨表面由亲水性变成亲油性, 使用适当的剥离技术(如超声波剥离法、静电斥力剥离法、热解膨胀剥离法、机械剥离法、低温剥离法等), 氧化石墨极易在水溶液或有机溶液中分散成均匀的氧化石墨烯溶液, 使得到石墨烯成为可能。

虽然氧化石墨及其衍生物都具有良好的溶解性, 但是在对石墨强氧化的过程中 π 共轭结构遭受了极大的破坏, 引入了含氧基团, 芳香环上的碳变成了 sp^3 杂化, 氧化石墨的导电性显著降低, 甚至不导电。为了使其在功能化的同时也尽可能地保持石墨烯的本征性质, 就需要对石墨烯的共轭结构进行还原。通过电化学或者化学还原的方法对氧化石墨烯修复, 还原后得到和石墨一样的石墨烯 sp^2 杂化键结网结构, 即氧化石墨烯脱氧和重石墨化, 从而实现石墨烯导电性能的恢复或者显著提高。

Stankovich 等人[52]用水合肼($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)对 GO 还原得到了水体系中稳定分散的石墨烯片层。Worsley 等人[53]用长链烷基锂做还原剂对 GO 进行还原, 结果表明还原后部分石墨碳原子由 sp^3 价态变成 sp^2 价态, 再用 800°C 高温退火, 产物层间距在高温加热下由 0.61 nm 降到石墨的 0.335 nm, 表面的烷基链也分解了, 经 X 射线衍射显示产物晶体更加完善, 进一步恢复了 sp^2 结构, 但是石墨烯 sp^2 杂化碳层平面的平均尺寸比氧化石墨大, 石墨烯的结晶强度和规整度有所降低。Yin 等[54]基于 Hummers 法分析了高温段温度对氧化石墨烯(GO)性质的影响, 得出高温段温度应控制在 70°C ~ 90°C , 此时 GO 分散性最好, 利于接下来分离处理; 分离方法常用超声波处理法, 根据石墨烯片产品尺寸要求相应调控超声功率及超声时间; 还原方法有化学还原法、热还原法、电化学还原法等。Jin 等[55]采用 NaCO_3 还原氧化石墨烯制备石墨烯, TEM 观察到石墨烯为 3~4 层, Raman 测试表明 NaCO_3 还原后 C:O 的比值明显增大, 说明石墨烯的质量较高。该课题组[56]也研究了以 KOH 作还原剂, 80°C 下还原氧化石墨得到石墨烯, 其比表面积为 $632 \text{ m}^2/\text{g}$, 层数为 3~4 层。Chong 等[57]利用 Hummers 法制备氧化石墨烯, 然后分别用柠檬酸、醋酸、水合肼做还原剂制备石墨烯, 发现柠檬酸还原的石墨烯 C:O 比为 8:2, 高于用 N_2H_4 和醋酸还原的石墨烯。

由于经过强氧化剂氧化得到的氧化石墨并不一定能被完全还原, 因此该方法最大的缺点就是制备的石墨烯有诸多晶格缺陷, 容易导致一些物理、化学性能的损失, 尤其是导电性能下降[58]。但是由于该方法的成本较低且操作简单, 能够大量制备石墨烯, 适用于工业化生产, 是目前常用的一种制备石墨烯的方法。

3) 液相剥离法

液相剥离法是在溶剂的辅助作用下利用超声波对石墨进行剥离得到石墨烯。Hernandez 等[59]采用有机溶剂剥离法制备出高质量的单层石墨烯(图 5), 非氧化的单层石墨烯产率为 1%, 如果重复利用制备过程中离心沉积下来的石墨, 得到石墨烯的产率可以高达 12%。当溶剂的表面能与石墨烯相匹配时, 溶剂与石墨烯之间的相互作用可以平衡剥离石墨烯所需的能量, 从而能够较好地剥离石墨烯。研究发现有机溶剂最佳表面张力为 $40\sim 50\text{ mJ/m}^2$, 以 N-甲基吡咯烷酮作为有机溶剂来剥离石墨制备石墨烯, 产率最高。Khan 等人[31]以 N-甲基吡咯烷酮为溶剂, 通过超声剥离, 得到浓度达 1.2 mg/mL 的石墨烯溶液, 单层石墨烯的产率为 1%。而长时间的超声可使单层石墨烯的产率提高到 4%, 这种方法要采用较低的超声功率和较长的超声时间。Lu 等[32]在碱木质素辅助下采用液相剥离石墨得到单层和多层石墨烯, 其中单层石墨烯占 20%, 其水溶液中的分散浓度可达 $0.65 \pm 0.03\text{ mg/mL}$ 。

该方法简单、直接, 由于制备的石墨烯没有经过氧化还原过程, 所以基本不产生缺陷, 适用于制备高质量的石墨烯。这个方法的缺点是产率不高, 而且石墨烯片层之间容易发生团聚, 另外引入的稳定剂也需要去除, 在一定程度上增加了成本, 所以该方法在大量制备中受到一定的限制。

4) 微波辅助化学法

微波辅助化学法是新开发的一种石墨烯制备方法, 该方法相对于传统制备方法具有快速、高效的优点。

Rasuli 等[34]利用 Hummers 法制备氧化石墨, 然后用氨水调节 pH 到 10, 最后利用微波对其在 30°C 加热, 制备出了石墨烯。Shanmugaraj 等[60]将石墨、过硫酸铵、双氧水按 2:0.1:2 的比例混合, 超声 3 min, 然后放入普通微波炉中 500 W 加热 90 s, 接着将膨胀到玻璃瓶壁上的石墨分散在有机溶剂中, 过滤、洗涤、干燥后得到石墨烯。XRD 表征结果显示碳(002)晶面间距为 0.37 nm。但是由于制备出的石墨烯表面附着少量的氨, 其表面积为 $590\text{ m}^2/\text{g}$ 。Yan 等[61]首先用改进的 Hummers 法制备出氧化石墨, 然后将氧化石墨分散在水中, 配成浓度为 0.2 mg/mL 氧化石墨烯溶液, 用稀氨水将 pH 调到 9, 接着加入葡萄糖, 放入微波反应器中 95°C 加热制备石墨烯。研究发现微波反应 3 h 制备的石墨烯, 在扫描速度为 2 mV/s 下电容最高, 达到 179 F/g 。

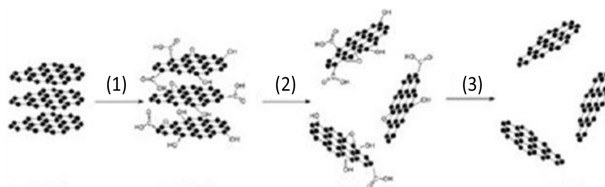


Figure 4. The schematic diagram of preparing graphene via redox process

图 4. 氧化还原法制备石墨烯的过程原理图

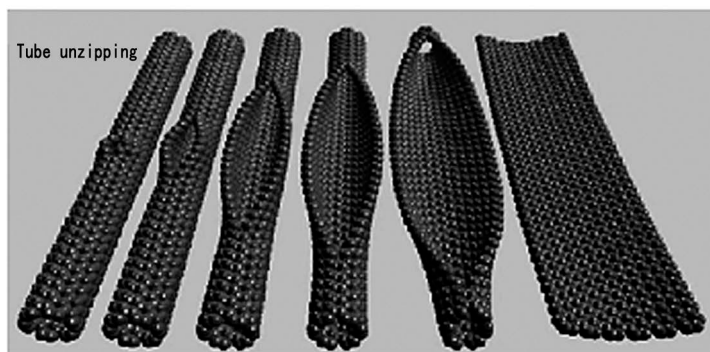


Figure 5. The schematic diagram of preparing graphene via carbon nanotube cutting

图 5. 碳纳米管切开获得石墨烯的示意图

5) 碳纳米管切割法

碳纳米管(CNTs)从结构上看是由单层石墨原子卷曲而成,因此不同管径的碳纳米管对应着不同宽度的(单层)石墨烯。如果沿着 CNTs 的轴向剪开便能得到石墨烯。Kosynkin 等[35]用强氧化性的高锰酸钾和硫酸的混合物,沿轴向打开纳米管,得到宽度约为 100~500 nm 的单层或多层 GO 带,然后通过化学还原或氢化脱氧将 GO 带还原为金属性的高导电性的石墨烯纳米带(图 5)。所制备的石墨烯带具有高的导电性,易于在微电子电路等领域得到应用。

Jiao 等[36]将制备的多壁碳纳米管沉积在基底上,用旋涂的方法将聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)覆盖,随后用电离的氩气刻蚀碳纳米管,即可得到宽度为 10~20 nm 的较窄的半导体性的石墨烯带,通过控制刻蚀时间,可以控制纳米带的层数。

加州大学伯克利分校的 Zettle 课题组[62]运用可移动电极对 MWCNTs 进行切割。高真空非化学环境下电流的控制可以实现对 MWCNTs 的可控切割,得到指定宽度、长度的高质量产品。电化学切割制备的 GNRs 相对剥离法制备的产品导电性能更为优异。图 6 给出了电化学法制备石墨烯纳米带的示意图。

切割碳纳米管方法的优势在于原料转化效率高,有望在石墨烯的可控制备上取得更大的进步。但是这种工艺以碳纳米管为原料,在石墨烯制备的时间和制备成本上没有优势,同时设备装置较为复杂,操作不便。

6) 电化学法

电化学制备石墨烯的方法对于环境友好,所制备的石墨烯的形状也可以随着模板形状的改变而改变。

Liu 等[63]以碳棒为阳极,铂丝为阴极,硫酸为电解液,通 0.1 A 的电流,将碳棒上石墨剥离制备出石墨烯,其片层厚度为 4~6 nm。Zhou 等[37]将碳棒作为阴极和阳极,水、NaCl、DMSO 和硫乙酸盐为电解液,施加 5 V 的直流电压,将阴极上的石墨剥离制备出石墨烯,测试发现石墨烯的结构已经形成并且测得石墨烯片层数约为 7,片层的平均厚度为 3.1 nm 左右。Chen 等[38]首先将碳棒作为阴极和阳极, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 为电解液,通入直流电,在 10 V 条件下,阴极碳棒分解,形成石墨烯胶体,然后在 DMF 溶液中将石墨烯胶体超声分离,得到石墨烯。

7) 机械球磨法

目前,有部分学者以 Geim 的微机械剥离法为基础,结合球磨法原理进行工艺改进,总结出了机械球磨法来制备石墨烯。

王黎东等人[39]以原始微机械剥离法为基础进行工艺改进,得到了一种新的方法——机械球磨法,他们以固体颗粒和液体(或气体)作为工作介质,利用球磨法原理剥离碳素原料(石墨粉、氧化石墨粉、膨胀

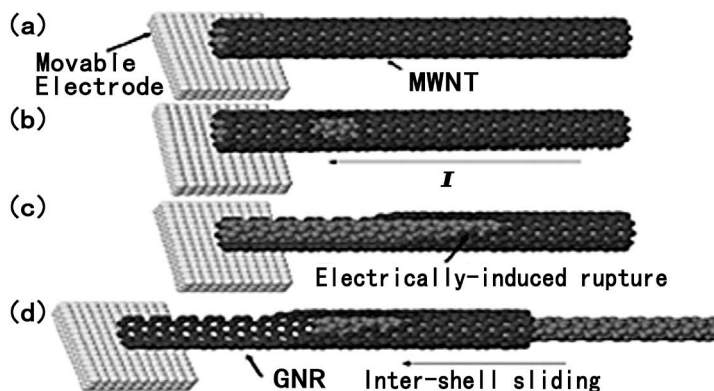


Figure 6. The flow chart of preparing graphene via carbon nanotube cutting by electrochemical progress

图 6. 电化学法切割碳纳米管获得石墨烯的流程图

石墨或非膨胀石墨粉), 然后分离获得单层或少层(2~10 层)石墨烯或氧化石墨烯, 产率在 90% 以上。Zhao 等[40]用机械球磨法制备出单层及少数层(≤ 3 层)的石墨烯, 其电导率约为 1.2×10^3 S/m。该方法具体步骤: 将碳素材料粉体及固体颗粒和液体介质(或气体介质)混合, 然后送入特制球磨机中球磨一定时间, 之后转移至分离器中分离, 去除固体颗粒和液体介质, 即可得到石墨烯或氧化石墨烯。

机械球磨法相比于微机械剥离法在剥离工艺上进行了改进, 大大提高了生产效率; 生产设备无大型精密仪器, 其中剥离设备可由球磨机改造而成, 节约硬件成本; 生产过程无高温膨胀, 可以通过相应控制条件(转速、时间、介质和磨球等)实现对石墨烯层数和尺寸的控制; 产品综合性能非常好, 具有原始机械剥离法的绝大部分优点, 具有很大的研究和应用价值。

3.2. Bottom-Up 法

1) 化学气相沉积法

化学气相沉积(CVD)法是在真空容器中利用气态碳源在基底表面高温分解生长石墨烯膜的方法, 该方法制备流程简图见图 7。

该方法中制备工艺有 3 个要素: 气态碳源、生长基底及控制因素(反应室内温度、压力、气氛比例等)。其中: 气态碳源可选用甲烷(CH_4)、乙烯(C_2H_4)及乙炔(C_2H_2)等; 生长基底根据所需石墨烯的品质要求可以选择过渡金属(Ni、Cu、Mo)、稀土金属(Ru、Ir)和金属氧化物(SiO_2)等; 控制因素中的生长温度根据碳源的分解温度可分为高温($>800^\circ\text{C}$)、中温($600^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$)和低温($<600^\circ\text{C}$)。随着制备工艺研究的逐步完善, 该法制备所得的石墨烯产品质量高、生长面积大, 已成为目前制备高质量石墨烯的主要方法之一, 也为石墨烯在高性能纳电子器件、透明导电薄膜等领域的实际应用奠定了材料基础。

2009 年初, 麻省理工学院的 J. Kong 研究组[41]和韩国成均馆大学 B. H. Kong 研究组[64]采用该方法生长石墨烯: 用电子束沉积 300 nm 镍膜作为衬底, 以甲烷为碳源, 氧气和氩气的混合气为载气, 在 1000°C 的高温条件下生长石墨烯。2010 年韩国成均馆大学与三星电子宣布开发出了可制备 30 英寸单层石墨烯膜的制造工艺以及采用这种石墨烯膜的触摸面板。其它的一些研究组也相继以 Ni 为衬底采用 CVD 法生长出了石墨烯, 但是研究发现以 Ni 为衬底生长的石墨烯晶畴尺寸比较小, 层数不均匀, 并且石墨烯表面不平整, 有大量的褶皱存在。鉴于以上问题, 也有人采用 Cu 为衬底来生长石墨烯。2009 年, 美国德州大学奥斯汀分校的 Ruoff 研究组[65]在研究 CVD 法时发现制备出的石墨烯在温度为 350 K 时热导率超过 $2500 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 在温度 500 K 时约为 $1400 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$; 气压可分为常压、低压($10^5 \sim 10^{-3} \text{ Pa}$)和超低压($<10^{-3} \text{ Pa}$), 气体比例根据产品厚度等需要相应调节; 生长基底可选择金属或非金属氧化物等[66] [67] [68], 不同的生长基底下石墨烯的生长机制和制备的石墨烯质量也不一样。Ruoff 研究组[69]又以 Cu 箔为衬底、甲烷为

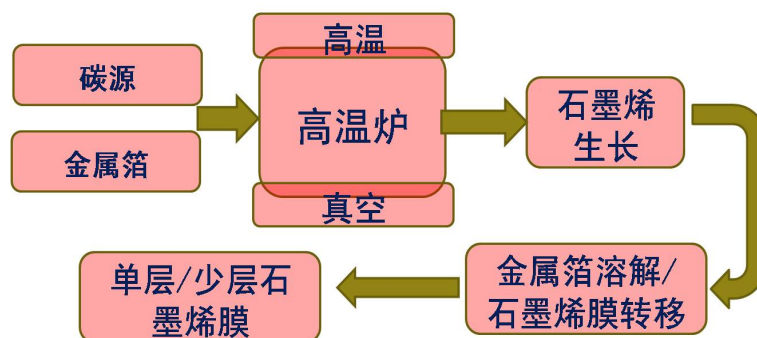


Figure 7. The flow chart of preparing graphene via chemical vapor deposition process

图 7. 化学气相沉积法合成石墨烯的流程

碳源, 在 1000°C 的温度下生长石墨烯。经高分辨透射电镜和拉曼光谱表征发现该方法生长的石墨烯表面平整, 以单层为主, 有少部分的双层和三层。2010 年, 佛罗里达国际大学的 Choi 研究组[70]采用 CVD 法以甲烷为碳源、 $15\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ 的 Cu 为衬底在 1000°C 条件下制备出了大面积、高质量的石墨烯。2012 年, 中科院金属所任文才[71]等采用贵金属铂基底, 以低浓度甲烷和高浓度氢气通过常压 CVD 法成功制备出了毫米级六边形单晶石墨烯及其构成的石墨烯薄膜。他们通过电化学气体插层鼓泡法可将铂上生长的石墨烯薄膜完好地转移到任意基底上。转移得到的石墨烯具有很高的质量, 将其转移到 Si/SiO₂ 基底上制成场效应晶体管, 测量显示该单晶石墨烯室温下的载流子迁移率可达 $7100\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 。该方法操作简单、速度快、无污染, 并适于钌、铱等贵金属以及铜、镍等常规金属上生长石墨烯的转移, 金属基底可重复使用, 可作为一种低成本、快速转移高质量石墨烯的普适方法。目前, 多数以 Cu 为衬底的生长实验都是以甲烷为碳源, 氢气和氩气为载气, 低压条件下加热到 $900^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 制备石墨烯的。石墨烯生长过程从生长机理角度可以分为: 渗碳析碳机制与表面催化机制[72], 如图 8 所示。其中: ①为表面生长机制中石墨烯在金属表面生长的过程、②~④代表渗碳机制中 C 原子渗入与析出金属基底的过程。1) 渗碳析碳机制: 对于镍等具有较高溶碳量的金属基体, 碳源高温分解时产生的碳原子渗入金属基体内, 在降温时从其内部析出表面而生长成石墨烯。2) 表面催化机制: 对于铜等具有较低溶碳量的金属基体, 碳源高温分解时产生的碳原子直接吸附于金属表面而生长成石墨烯薄膜。

Rümmeli 等[66]用 CVD 法低温时(最低可达 325°C)在 MgO 基底表面制备出了纳米级石墨烯。Chen 等[68]在常压含氧的条件下在 SiO₂ 基底表面生长出了多晶石墨烯, 空气中测得载流子迁移率较低(约为 $532\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$)。氧化物基底制备的石墨烯比金属基底制备的石墨烯含有更多的缺陷。

由于 CVD 方法制备石墨烯的碳源气体充足价位低, 而且制备设备可用 CVD 反应室, 工艺简单易行, 产品质量很高, 可实现规模化大面积生长, 且相应转移技术的发展较为成熟, 因此 CVD 法是目前应用最广泛地大规模制备半导体材料的方法, 被认为是制备石墨烯最有前途的方法[73]。采用 CVD 法制备的石墨烯的纯度和采用微机械剥离法得到的石墨烯纯度相近, 晶型更为完整, 并且生产效率也更高。但是采用 CVD 法制备石墨烯, 所用的衬底的种类、衬底的质量(如基底的厚度、表面平整度等)会对石墨烯的成膜质量造成影响, 生长温度、生长时间、气氛比例、气压等也对石墨烯的厚度、质量也有直接的影响。由此我们可以看出采用普通的 CVD 法制备石墨烯比较复杂, 调节生长参数实现石墨烯优化生长的过程比

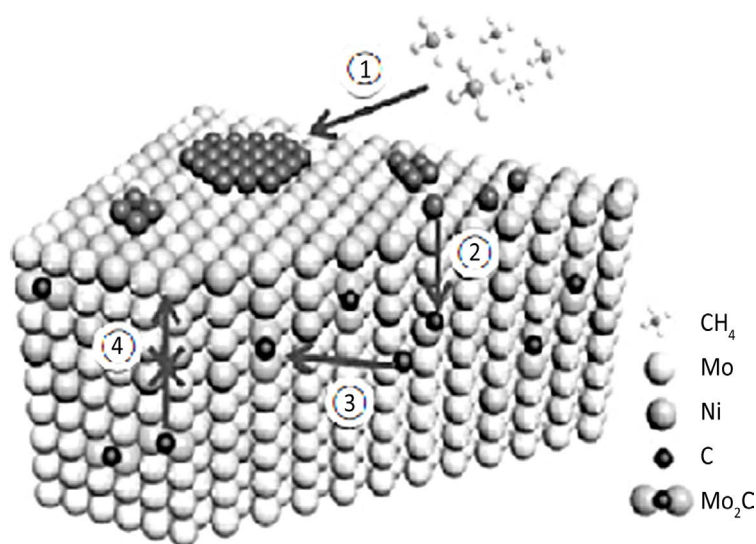


Figure 8. The schematic diagram of growing graphene on the Ni-Mo alloys
图 8. 在 Ni-Mo 合金上生长石墨烯的示意图

较繁琐,如何更为简便快速地实现石墨烯从衬底向应用器件上的转移也是难题,从而在一定程度上限制了CVD法制备石墨烯短期内在工业生产中的应用。

2) SiC 外延生长法

SiC 外延生长法[74]以 SiC 单晶片为原料,进行去氧化物处理,然后在高温(通常 $> 1400^{\circ}\text{C}$)和超高真空(通常 $< 10^{-6}$ Pa)(或氩气等稀有气体保护气氛)条件下使其表层中的 Si 原子蒸发,表面剩下的 C 原子通过自组形势发生重构,即可得到基于 SiC 单晶基底的石墨烯。图 9 为原理图。

SiC 外延生长法被认为是生产石墨烯晶片的最优方法之一,主要原因是 SiC 自身提供了绝缘衬底。它是利用 Si 的高温蒸汽压,在超高真空(低于 10^{-6} Pa)的环境下加热 6H-SiC 至 1300°C 以上将 Si 原子从材料上脱离,剩余的 C 自发性结构重排,从而在单晶(0001)面上分解出石墨烯片层。通过这种方法得到的石墨层通常含有一层或者几层石墨烯,其具体厚度主要由加热温度和加热时间决定。美国科学家 Berger 等[75]先将表面经过 O_2 或 H_2 刻蚀处理得到的 SiC 样品,在超低压、高真空下通过电子轰击加热到 1000°C 左右除掉表面的氧化物,将样品加热升温至 $1250^{\circ}\text{C}\sim 1450^{\circ}\text{C}$,恒温 1~20 min,从而得到仅为几个 C 原子层厚度的连续的石墨烯薄片,且其厚度可以由加热温度调控。Jernigan 等[76]在超高真空(压力 $< 10^{-6}$ Pa)环境中,用射频加热炉于($1200^{\circ}\text{C}\sim 1600^{\circ}\text{C}$) \times (10~90) min 条件下以 4H-SiC 为原料制备出单层、少层及多层石墨烯,载流子迁移率高达 $2.5 \times 10^5 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ($T = 4.2 \text{ K}$)。唐军等[77]采用高温退火的方法也在 6H-SiC 表面生长出石墨烯,并研究了退火时间对外延石墨烯形貌和结构的影响。2013 年, Dharmaraj [78]等通过电子束辐照技术在 4H-SiC 衬底上进行单层石墨烯的选择性生长。研究表明:石墨烯层的厚度可以通过改变电子束能量和照射时间控制。在硅表面形成的大面积单层石墨烯的霍尔迁移率为 $6450 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$,表面载流子浓度(n 型)为 $1.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$,为在半绝缘 4H-SiC 衬底上的电子应用提供一个可行的路线。

SiC 外延生长法的两个主要缺点是使用的衬底材料单晶 SiC 比较昂贵(难以重复使用)、生长的温度很高。另外, SiC 衬底有两个极性面 Si(0001)面和 C(0001)面,石墨烯在两个极性面均可以生长。由于石墨烯膜和 SiC 间的晶格失配,其物理与电子特性和基底的晶面密切相关,因此在不同极性面上生长的石墨烯的厚度、迁移率和载流子浓度等也有所不同。

3) 固态碳源催化法

固态碳源催化法是利用固态碳源在基底表面高温分解生长石墨烯的方法。与化学气相沉积法相比,不同之处是把气态碳源换成固态碳源,从而在一定程度上解决了 CVD 法控制因素上的难点。目前采用的固态碳源主要包括非晶碳、富勒烯及类石墨碳等[79]。Hofrichter 等[47]用 Ni 为基底、SiC 为碳源制备出单层及少层高质量的石墨烯薄膜。Jun-ichi 等[80]利用液态金属镓为催化剂、非晶碳为碳源制备石墨烯,在非晶碳和液态镓间很窄的界面区域形成了 4~10 层石墨烯。Sutter 等[81]用稀有金属钌为基底,先加热反应室温度至 1150°C 使碳原子渗入钌,然后冷却至 850°C ,此时渗入的碳原子就会浮出金属钌基底表面

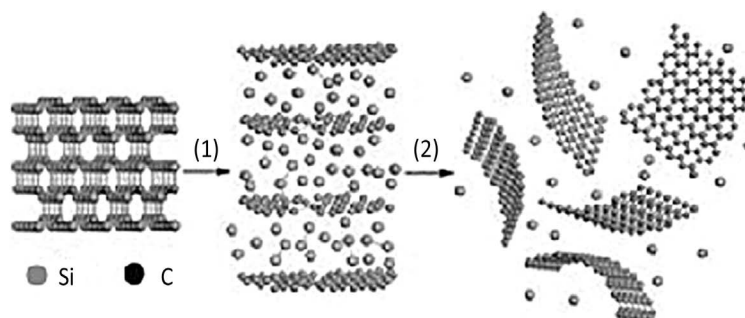


Figure 9. The schematic diagram of preparing graphene through SiC extrapolation
图 9. SiC 外延法制备石墨烯原理图

形成完整的一层石墨烯。当第一层石墨烯薄膜覆盖度为 80% 后, 第二层开始生长, 第一层石墨烯会与钉产生强烈的相互作用, 但第二层后只剩下弱电耦合, 几乎与钉完全分离, 易于得到单层石墨烯薄膜。

相比 CVD 法的多样控制因素, 此方法的优点在于可通过对碳源的精确控制来实现石墨烯层数的可控制备, 从而工艺更趋简单, 拥有更有利的控制条件。但不足之处是采用这种方法生产的石墨烯薄片往往厚度不是很均匀, 需要进一步加强对固态碳源的类型、含碳量及反应温度等因素影响的研究[48] [49], 且石墨烯和基底之间的粘合会影响石墨烯的某些性能。

4) 有机合成法

近年来, 从有机小分子或大分子出发制备石墨烯的有机合成法获得成功。Zhang 等[82]以前驱体自组装法通过含吡咯的前驱体形成三明治结构的聚吡咯结构, 然后去除上下层的氧化硅即可得到中间层产物—石墨烯。按照这一思路通过分子前驱体的表面辅助耦合获得聚苯树脂后, 再进行环化脱氢, 即可合成具有原子精度的石墨烯纳米条带, 且单体缩合时取向的变化可形成不同结构的纳米带[83]。2011 年美国莱斯大学化学教授詹姆斯·图尔的科研小组[84]以蔗糖为碳源、氢气和氩气为载气、Cu 箔为衬底, 在加热和低压下生长成纯净的单层石墨烯, 调整气体的流动可控制石墨烯薄膜的厚度。采用该方法得到的石墨烯具有单层性好, 易于控制等优点。但是由于低压 CVD 法对实验设备和反应系统的压强要求比较高, 在一定程度上限制了石墨烯的规模化生长。

Mullen 课题组[50]以横向延伸的对位聚苯为前驱体, 通过氧化脱氢环化反应得到 GNRs, 产物带隙为 1.12 eV, 吸波范围较长, 一直到近红外区。日本科学家 Kawasaki 等[51]选择并五苯为原料, 在熔融条件下聚合得到 GNRs, 并对其机理进行了相应解释。

这种典型的自下而上的合成方法, 有望获得具有可控化学和电子特性的石墨烯条带结构, 包括理论预测的条带内量子点, 超晶格结构, 以及与条带边缘状态相关的磁性器件。但这种方法也面临着亟待解决的问题, 如由于溶解度的限制, 制备的石墨烯长度较短, 同时制备石墨烯的过程中还伴有很多副反应的发生, 石墨烯的产率不高。

4. 结论与展望

自 2004 年由 Geim 成功制备石墨烯以来, 由于其独特和优异的性能, 吸引了众多科研工作者的极度关注, 尤其是随着研究的不断深入, 石墨烯的优异性能和潜在价值正被逐步发掘, 在复合材料、纳米器件、储氢材料、量子计算机以及超灵敏传感器等领域也受到了越来越多的亲睐。石墨烯的制备是石墨烯走向应用的关键一步, 如何大规模制备高质量、大尺寸、低成本的石墨烯是产业化亟待解决的问题。十年来, 石墨烯的制备方法不断创新, 但每一种方法都有它的缺点和不足, 在工艺的优化和新方法的探索上仍有极大的发展空间。

为了尽快实现石墨烯的商业化应用, 科研工作者需要研发出一种能够大面积制备具有多种性能的石墨烯的方法, 从而可以使得石墨烯的价格大幅度下降, 并保证其应用领域的大幅拓宽。个人认为其中最可行的就是以非液相化学法为基础, 一方面可以减少化学法对石墨烯边缘基团的破坏导致难以实现石墨烯的高品质化, 另一方面也可以减少强酸强碱类废弃化学品对环境的危害。下一步重点是通过设备和工艺的优化来实现非液相化学法制备石墨烯的中试, 加快高品质石墨烯的产业化。同时, 石墨烯制备工艺上的突破将会极大地推动碳材料及相关应用技术研究, 并对相关学科发展起到了积极的促进作用。

基金项目

中国博士后科学基金(2015M582310); 湖北省博士后科研项目。

参考文献 (References)

- [1] Geim, A.K. and Novoselov, K.S. (2007) The Rise of Graphene. *Nature Materials*, **6**, 183-191.
- [2] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V. and Firsov, A.A. (2004) Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, **306**, 666-669.
- [3] Novoselov, K.S., Jiang, D., Schedin, F., *et al.* (2005) Two-Dimensional Atomic Crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **102**, 10451-10456.
- [4] Avoufis, P., Chen, Z. and Perebeinos, V. (2007) Carbon-Based Electronics. *Nature Nanotechnology*, **2**, 605-615.
- [5] 王耀玲, 罗雨, 陈立宝, 李秋红, 王太宏. 石墨烯材料的研究进展[J]. 材料导报, 2010, 24(15): 85-88.
- [6] 杨贻婷, 赵西坡, 吴涛, 杨罡, 彭少贤. 化学法制备石墨烯研究进展[J]. 高分子通报, 2014(6): 122-127.
- [7] Rao, C.N.R., Sood, A.K., Subrahmanyam, K.S. and Govindaraj, A. (2009) Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial. *Angewandte Chemie International Edition*, **48**, 7752-7777.
- [8] Peierls, R.E. (1935) Quelques proprietes typiques des corps solides. *Annales de l'Institut Henri Poincaré*, **5**, 177-222.
- [9] Landau, L.D. (1937) Zur theorie der phasenumwandlungen II. *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion*, **11**, 26-35.
- [10] Meyer, J.C., Geim, A.K., Katsnelson, M.I., *et al.* (2007) The Structure of Suspended Graphene Sheets. *Nature*, **446**, 60263.
- [11] Gopichand, N., Sergei, R. and Raj, S. (2010) Remote Plasma Assisted Growth of Graphene Film. *Applied Physics Letters*, **96**, 15410-15415.
- [12] Nelson, F.J., Kamineni, V.K., Zhang, T., *et al.* (2010) Optical Properties of Large-Area Polycrystalline Chemical Vapor Deposited Graphene by Spectroscopic Ellipsometry. *Applied Physics Letters*, **97**, 253110.
- [13] Cao, H.L., Yu, Q.K., Colby, R., *et al.* (2010) Large-Scale Graphitic Thin Films Synthesized on Ni and Transferred to Insulators: Structure and Electronic Properties. *Journal Applied Physics*, **107**, 004310.
- [14] Cai, W.W., Piner, R.D., Zhu, Y.W., *et al.* (2009) Synthesis of Isotopically-Labeled Graphite Films by Cold-Wall Chemical Vapor Deposition and Electronic Properties of Graphene Obtained from Such Films. *Nano Research*, **2**, 851-858.
- [15] Balandin, A.A., Ghosh, S., Bao, W.Z., *et al.* (2008) Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Letter*, **8**, 902-907.
- [16] Lee, Y.H. and Lee, J.H. (2010) Scalable Growth of Free-Standing Graphene Wafers with Copper (Cu) Catalyst on SiO₂/Si Substrate: Thermal Conductivity of the Wafers. *Applied Physics Letters*, **96**, Article ID: 083101. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3324698>
- [17] Lee, C.G., Wei, X.D., Kysar, J. and Hone, J. (2008) Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer. *Science*, **321**, 385-388. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1157996>
- [18] Jee, H.Q., Han, J.H., Hwang, H.N., *et al.* (2009) Pentacene as Protection Layers of Graphene on SiC Surfaces. *Applied Physics Letters*, **95**, Article ID: 093107. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3224833>
- [19] Langer, T., Pfur, H., Schumacher, H.W. and Tegenkamp, C. (2009) Graphitization Process of SiC (0001) Studied by Electron Energy Loss Spectroscopy. *Applied Physics Letters*, **94**, Article ID: 112106. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3100776>
- [20] Chae, H.K., Siberio-Prez, D.Y., Kim, J., *et al.* (2004) A Route to High Surface Area, Porosity and Inclusion of Large Molecules in Crystals. *Nature*, **427**, 523-527. <http://dx.doi.org/10.1038/nature02311>
- [21] Nair, R.R., Blake, P., Grigorenko, A.N., Novoselov, K.S., Booth, T.J., Stauber, T., Peres, N.M.R. and Geim, A.K. (2008) Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science*, **320**, 1308. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1156965>
- [22] Li, Z.Q., Henriksen, E.A., Jiang, Z., *et al.* (2008) Dirac Charge Dynamics in Graphene by Infrared Spectroscopy. *Nature Physics*, **4**, 532-535. <http://dx.doi.org/10.1038/nphys989>
- [23] Chae, S.J., Gunes, F., Kim, K.K., *et al.* (2009) Synthesis of Large-Area Graphene Layers on Nickel Film by Chemical Vapor Deposition: Wrinkle Formation. *Proceedings of SPIE*, **7399**, Article ID: 828039. <http://dx.doi.org/10.1117/12.828039>
- [24] 李兴鳌, 王博琳, 刘忠儒. 石墨烯的制备、表征和特性研究进展[J]. 材料导报 A: 综述篇, 2012, 26(1): 61-65.
- [25] Selo, J.H., Jo, I., Moore, A.L., *et al.* (2010) Two-Dimensional Phonon Transport in Supported Graphene. *Science*, **328**, 213-216. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1184014>
- [26] Gomez-Navarro, C., Burghard, M. and Kem, K. (2008) Elastic Properties of Chemically Derived Single Graphene

- Sheets. *Nano Letters*, **8**, 2045-2049. <http://dx.doi.org/10.1021/nl801384y>
- [27] Bunch, J.S., Verbridge, S.S., Alden, J.S., *et al.* (2008) Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets. *Nano Letters*, **8**, 2458-2462. <http://dx.doi.org/10.1021/nl801457b>
- [28] Frank, I., Tanenbaum, D., Van der Zande, A. and McEuen, P.L. (2007) Mechanical Properties of Suspended Graphene Sheets. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, **25**, 2558. <http://dx.doi.org/10.1116/1.2789446>
- [29] Liu, X.-W., Mao, J.-J., Liu, P.-D. and Wei, X.-W. (2011) Fabrication of Metal-Graphene Hybrid Materials by Electroless Deposition. *Carbon*, **49**, 477-483. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2010.09.044>
- [30] Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, C.W. and Ruoff, R.S. (2010) The Chemistry of Graphene Oxide. *Chemical Society Reviews*, **39**, 228-240. <http://dx.doi.org/10.1039/B917103G>
- [31] Khan, U., O'Neill, A., Lotya, M., De, S. and Coleman, J.N. (2010) High-Concentration Solvent Exfoliation of Graphene. *Small*, **6**, 864-871. <http://dx.doi.org/10.1002/smll.200902066>
- [32] Liu, W., Zhou, R., Zhou, D., *et al.* (2015) Lignin-Assisted Direct Exfoliation of Graphite to Graphene in Aqueous Media and Its Application in Polymer Composites. *Carbon*, **83**, 188-197. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.11.036>
- [33] Jiang, F., Xue, W.D., Wei, Y., Eng, Y. and Yin, P. (2012) Microwave Synthesis and Electrochemical Capacitive Behaviors of Graphene. *Electronic Components and Materials*, **31**, 68-71.
- [34] Rasuli, R., Mokarian, Z., Karimi, R., Shabanzadeh, H. and Abedini, Y. (2015) Wettability Modification of Graphene Oxide by Removal of Carboxyl Functional Groups Using Non-Thermal Effects of Microwave. *Thin Solid Films*, **589**, 364-368. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2015.06.002>
- [35] Kosynkin, D.V., Higginbotham, A.L., Sinitskii, A., *et al.* (2009) Longitudinal Unzipping of Carbon Nanotubes to Form Graphene Nanoribbons. *Nature*, **458**, 872-876. <http://dx.doi.org/10.1038/nature07872>
- [36] Jiao, L., Zhang, L., Wang, X., Diankov, G. and Dai, H.J. (2009) Narrow Graphene Nanoribbons from Carbon Nanotubes. *Nature*, **458**, 877-880. <http://dx.doi.org/10.1038/nature07919>
- [37] Zhou, M., Tang, J., Cheng, Q., Xu, G.J., Cui, P. and Qin, L.-C. (2013) Few-Layer Graphene Obtained by Electrochemical Exfoliation of Graphite Cathode. *Chemical Physics Letters*, **572**, 61-65. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2013.04.013>
- [38] Chen, K. and Xue, D. (2014) Preparation of Colloidal Graphene in Quantity by Electrochemical Exfoliation. *Journal of Colloid and Interface Science*, **436**, 41-46. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2014.08.057>
- [39] 王黎东, 费维栋. 高效率低成本机械剥离制备石墨烯或氧化石墨烯的方法[P]. 中国, 201010179119.1. 2010-05-21.
- [40] Zhao, W.F., Fang, M., Wu, F.R., Wu, H., Wang, L.W. and Chen, G.H. (2010) Preparation of Graphene by Exfoliation of Graphite Using Wet Ball Milling. *Journal of Materials Chemistry*, **20**, 5817-5819. <http://dx.doi.org/10.1039/c0jm01354d>
- [41] Reina, A., Jia, X.T., Ho, J., *et al.* (2009) Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters*, **9**, 30-35. <http://dx.doi.org/10.1021/nl801827v>
- [42] Mattevi, C., Kim, H. and Chhowalla, M. (2011) A Review of Chemical Vapour Deposition of Graphene on Copper. *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 3324-3334. <http://dx.doi.org/10.1039/C0JM02126A>
- [43] Zhang, Y., Zhang, L. and Zhou, C. (2013) Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications. *Accounts of Chemical Research*, **46**, 2329-2339. <http://dx.doi.org/10.1021/ar300203n>
- [44] 任文才, 高力波, 马来鹏, 等. 石墨烯的化学气相沉积法制备[J]. 新型炭材料, 2011, 26(1): 71-75.
- [45] Rohrl, J., Hundhausen, M., Emtsev, K.V., Seyller, Th., Graupner, R. and Ley, L. (2008) Raman Spectra of Epitaxial Graphene on SiC(0001). *Applied Physics Letters*, **92**, Article ID: 201918. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2929746>
- [46] Emtsev, K.V., Bostwick, A., Horn, K., Jobst, J., Kellogg, G.L., Ley, L., McChesney, J.L., Ohta, T., Reshanov, S.A., Röhr, J., Rotenberg, E., Schmid, A.K., Waldmann, D., Weber, H.B. and Seyller, T. (2009) Towards Wafer-Size Graphene Layers by Atmospheric Pressure Graphitization of Silicon Carbide. *Nature Materials*, **8**, 203-207. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2382>
- [47] Hofrichter, J., Bartholomäus, N.S., Otto, M., *et al.* (2010) Synthesis of Graphene on Silicon Dioxide by a Solid Carbon Source. *Nano Letters*, **10**, 36-42. <http://dx.doi.org/10.1021/nl902558x>
- [48] Zheng, M., Takei, K., Hsia, B., *et al.* (2010) Metal-Catalyzed Crystallization of Amorphous Carbon to Graphene. *Applied Physics Letters*, **96**, Article ID: 063110. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3318263>
- [49] Liu, N., Fu, L., Dai, B.Y., *et al.* (2011) Universal Segregation Growth Approach to Wafer-Size Graphene from Non-Noble Metals. *Nano Letters*, **11**, 297-303. <http://dx.doi.org/10.1021/nl103962a>
- [50] Schwab, M.G., Narita, A., Hernandez, Y., Balandina, T., Mali, K.S., Feyter, S.D., Feng, X.L. and Mullen, K. (2012) Structurally Defined Graphene Nanoribbons with High Lateral Extension. *Journal of the American Chemistry Society*, **134**,

- 18169-18172. <http://dx.doi.org/10.1021/ja307697j>
- [51] Ishii, Y., Song, H.Y., Kato, H., Takatori, M. and Kawasaki, S. (2012) Facile Bottom-Up Synthesis of Graphene Nano-fragments and Nanoribbons by Thermal Polymerization of Pentacenes. *Nanoscale*, **4**, 6553-6561. <http://dx.doi.org/10.1039/c2nr31893h>
- [52] Stankovich, S., Dikin, D.A., Piner, R.D., *et al.* (2007) Synthesis of Graphene-Based Nanosheets via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide. *Carbon*, **45**, 1558-1565. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034>
- [53] Worsley, M.A., Kucheyev, S.O., Mason, H.E., Merrill, M.D., Mayer, B.P., Lewicki, J., *et al.* (2012) Mechanically Robust 3D Graphene Macroassembly with High Surface Area. *Chemical Communications*, **48**, 8428-8430. <http://dx.doi.org/10.1039/c2cc33979j>
- [54] Yin, F., Chen, D.Z., Liu, J.J., *et al.* (2013) Preparation Technology and Thermostability of Grapheme Oxide. *Journal of Materials Science & Engineering*, **31**, 336.
- [55] Jin, Y., Huang, S., Zhang, M., Jia, M.Q. and Hu, D. (2013) A Green and Efficient Method to Produce Graphene for Electrochemical Capacitors from Graphene Oxide Using Sodium Carbonate as a Reducing Agent. *Applied Surface Science*, **268**, 541-546. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.01.004>
- [56] Jin, Y., Jia, M., Zhang, M. and Wen, Q.Q. (2013) Preparation of Stable Aqueous Dispersion of Graphene Nanosheets and Their Electrochemical Capacitive Properties. *Applied Surface Science*, **264**, 787-793. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.10.130>
- [57] Chong, S.W., Lai, C.W. and Abdul Hamid, S.B. (2015) Green Preparation of Reduced Graphene Oxide Using a Natural Reducing Agent. *Ceramics International*, **41**, 9505-9513. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.04.008>
- [58] Compton, O.C. and Nguyen, S.T. (2010) Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials. *Small*, **6**, 711-723. <http://dx.doi.org/10.1002/smll.200901934>
- [59] Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., *et al.* (2008) High-Yield Production of Graphene by Liquid Phase Exfoliation of Graphite. *Nature Nanotechnology*, **3**, 563-568. <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2008.215>
- [60] Shanmugaraj, A.M., Choi, W.S., Lee, C.W. and Ryu, S.H. (2011) Electrochemical Performances of Graphene Nanosheets Prepared through Microwave Radiation. *Journal of Power Sources*, **196**, 10249-10253. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.08.039>
- [61] Yan, Q., Liu, Q. and Wang, J. (2016) A Simple and Fast Microwave Assisted Approach for the Reduction of Graphene Oxide. *Ceramics International*, **42**, 3007-3013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.10.085>
- [62] Kim, K., Sussman, A. and Zettl, A. (2010) Graphene Nanoribbons Obtained by Electrically Unwrapping Carbon Nanotubes. *ACS Nano*, **4**, 1362-1366. <http://dx.doi.org/10.1021/nn901782g>
- [63] Liu, J., Poh, C.K., Zhan, D., *et al.* (2013) Improved Synthesis of Graphene Flakes from the Multiple Electrochemical Exfoliation of Graphite Rod. *Nano Energy*, **2**, 377-386. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.11.003>
- [64] Kim, K.S., Zhao, Y., Jang, H., *et al.* (2009) Large-Scale Pattern Growth of Graphene Films for Stretchable Transparent Electrodes. *Nature*, **457**, 706-710. <http://dx.doi.org/10.1038/nature07719>
- [65] Park, S. and Ruoff, R.S. (2009) Chemical Methods for the Production of Graphenes. *Nature Nanotechnology*, **4**, 217-224. <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2009.58>
- [66] Rümeli, M.H., Bachmatiuk, A., Scott, A., *et al.* (2010) Direct Low-Temperature Nanographene CVD Synthesis over a Dielectric Insulator. *ACS Nano*, **4**, 4206-4210. <http://dx.doi.org/10.1021/nn100971s>
- [67] Gaddam, S., Bjelkevig, C., Ge, S.P., Fukutani, K., Dowben, P.A. and Kelber, J.A. (2011) Direct Graphene Growth on MgO: Origin of the Band Gap. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **23**, Article ID: 072204. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/23/7/072204>
- [68] Chen, Y.Y., Wen, Y.G., Guo, Y.L., *et al.* (2011) Oxygen-Aided Synthesis of Polycrystalline Graphene on Silicon Dioxide Substrates. *Journal of the American Chemistry Society*, **133**, 17548-17551. <http://dx.doi.org/10.1021/ja2063633>
- [69] Li, X.S., Cai, W.W., An, J.H., Kim, S., Nah, J., Yang, D.X., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I., Tutuc, E., Banerjee, S.K., Colombo, L. and Ruoff, R.S. (2009) Large-Area Synthesis of High Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science*, **324**, 1312-1314. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1171245>
- [70] Verma, V.P., Das, I., Lahiri, I. and Choi, W. (2010) Large-Area Graphene on Polymer Film for Flexible and Transparent Anode in Field Emission Device. *Applied Physics Letters*, **96**, Article ID: 203108. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3431630>
- [71] Gao, L.B., Ren, W.C., Xu, H.L., *et al.* (2012) Repeated Growth and Bubbling Transfer of Graphene with Millimetre-Size Single-Crystal Grains Using Platinum. *Nature Communications*, **3**, Article No. 699.
- [72] Li, X.S., Cai, W.W., Colombo, L. and Ruoff, R.S. (2009) Evolution of Graphene Growth on Ni and Cu by Carbon Isotope Labeling. *Nano Letters*, **9**, 4268-4272. <http://dx.doi.org/10.1021/nl902515k>

- [73] 黄曼, 郭云龙, 武斌, 等. 化学气相沉积法合成石墨烯的转移技术研究进展[J]. 化学通报, 2012, 75(11): 974-977.
- [74] Berger, C., Song, Z.M., Li, X.B., *et al.* (2006) Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene. *Science*, **312**, 1191-1196. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1125925>
- [75] De Heer, W.A., Berger, C., Wu, X.S., *et al.* (2007) Epitaxial Graphene. *Solid State Communications*, **143**, 92-100. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2007.04.023>
- [76] Jernigan, G.G., VanMil, B.L., Tedesco, J.L., *et al.* (2009) Comparison of Epitaxial Graphene on Si-Face and C-Face 4H SiC Formed by Ultrahigh Vacuum and RF Furnace Production. *Nano Letters*, **9**, 2605-2609. <http://dx.doi.org/10.1021/nl900803z>
- [77] 唐军, 刘忠良, 康朝阳. 退火时间对 6H-SiC(0001)表面外延石墨烯形貌和结构的影响[J]. 物理化学学报, 2010, 26(1): 253-258.
- [78] Dharmaraj, P., Jeganathan, K., Gokulakrishnan, V., *et al.* (2013) Controlled and Selective Area Growth of Monolayer Graphene on 4H-SiC Substrate by Electron-Beam-Assisted Rapid Heating. *Journal of Physics Chemistry C*, **117**, 19195-19202. <http://dx.doi.org/10.1021/jp404483y>
- [79] 于海玲, 朱嘉琦, 曹文鑫, 韩杰才. 金属催化制备石墨烯的研究进展[J]. 物理学报, 2013, 62(2): 028201-1-028201-10.
- [80] Fujita, J., Ueki, R., Miyazawa, Y. and Ichihashi, T. (2009) Graphitization at Interface between Amorphous Carbon and Liquid Gallium for Fabricating Large Area Graphene Sheets. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, **27**, 3063-3066. <http://dx.doi.org/10.1116/1.3253542>
- [81] Sutter, P. (2009) Epitaxial Graphene: How Silicon Leaves the Scene. *Nature Materials*, **8**, 171-172. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2392>
- [82] Zhang, W.X., Cui, J.C., Tao, C.A., Wu, Y.G., Li, Z.P., Ma, L., Wen, Y.Q. and Li, G. (2009) A Strategy for Producing Pure Single-Layer Graphene Sheets Based on a Confined Self-Assembly Approach. *Angewandte Chemie International Edition*, **48**, 5864-5868. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200902365>
- [83] Cai, J.M., Ruffieux, P., Jaafar, R., *et al.* (2010) Atomically Precise Bottom-Up Fabrication of Graphene Nanoribbons. *Nature*, **466**, 470-473. <http://dx.doi.org/10.1038/nature09211>
- [84] 美科学家以蔗糖为原料制出纯净石墨烯[J]. 炭素技术, 2011(30): 42.

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org