

Research Progress on Application of Graphene and Its Composite Material

Wangyang Chen¹, Xuquan Tao^{1*}, Huaisheng Wang², Yuchao Li¹, Xiangcai Ge¹, Chaolei Ban¹

¹School of Material Science and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng Shandong

²School of Chemistry and Chemical Technology, Liaocheng University, Liaocheng Shandong

Email: chenwangyanglcu@163.com, lcdxct@163.com

Received: Apr. 11th, 2015; accepted: May 4th, 2015; published: May 8th, 2015

Copyright © 2015 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

The application of graphene and graphene matrix composite functional materials in the field of energy, environmental protection, analysis of biomedicine, sensor system in instrument testing are summarized in this paper. It especially introduces the research of lithium ion battery, super capacitor, and solar cells in the energy field. And the application prospect of graphene and graphene matrix composite materials is described.

Keywords

Graphene, Composite Material, Preparation, Application

石墨烯及其复合功能材料应用研究进展

陈汪洋¹, 陶绪泉^{1*}, 王怀生², 李玉超¹, 葛祥才¹, 班朝磊¹

¹聊城大学材料科学与工程学院, 山东 聊城

²聊城大学化学化工学院, 山东 聊城

Email: chenwangyanglcu@163.com, lcdxct@163.com

收稿日期: 2015年4月11日; 录用日期: 2015年5月4日; 发布日期: 2015年5月8日

*通讯作者。

摘要

概述了石墨烯及其复合功能材料在能源领域、环境保护领域、生物医学领域、传感器和检测等领域的应用进展，着重介绍了其在能源领域中锂离子电池、超级电容器和太阳能电池方面的研究成果，并展望了石墨烯及其复合功能材料的应用前景。

关键词

石墨烯，复合材料，制备，应用

1. 引言

2004年英国曼彻斯特大学的物理学家 Konstantin Novoselov 和 Andrew Geim 等[1]利用机械剥离法，首次成功制备出能稳定存在的石墨烯，因此他们也获得了诺贝尔物理学奖。石墨烯是典型的零带隙的半导体，由单层碳原子构成，其中的碳原子通过 sp^2 杂化形成平面六元环结构，碳原子间距仅有 0.14 nm，厚度只有 0.335 nm， π 电子在同一平面上形成离域大 π 键，以单层蜂窝型排列，是一种新型的二维碳纳米材料[2]，其结构如图 1(a)所示。

石墨烯作为“只有一层碳原子厚的碳薄片”，具有独一无二的性质，被公认为目前世界上已知的最薄、最坚硬、最有韧性的新型材料[3]。石墨烯中碳原子间的连接比较柔韧，当受到外部机械力施压时碳原子面就会发生弯曲变形，碳原子则不用重新排列来适应外加压力而保持晶体结构稳定，所以说石墨烯是其它石墨类材料的基本构成单元，其关系如图 1(b)所示。这种二维结构使石墨烯具有优良的导电性，其电子运动速度达到光速的 1/300，室温下的电子迁移率达 $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，是目前已知材料中电子传导速率最快的[4]；石墨烯具有超大的比表面积，其理论比表面积高达 $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ 、很高的热导率($5300 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)和很大的杨氏模量(1.0 TPa)，同时石墨烯还具有很高的光透射率(97.7%)，良好的化学稳定性和独特的电化学性能等特点[5] [6]。此外，石墨烯还具有分数量子霍尔效应、量子霍尔磁性、零载流子浓度极限下的最小量子电导率等一系列性质[7]。

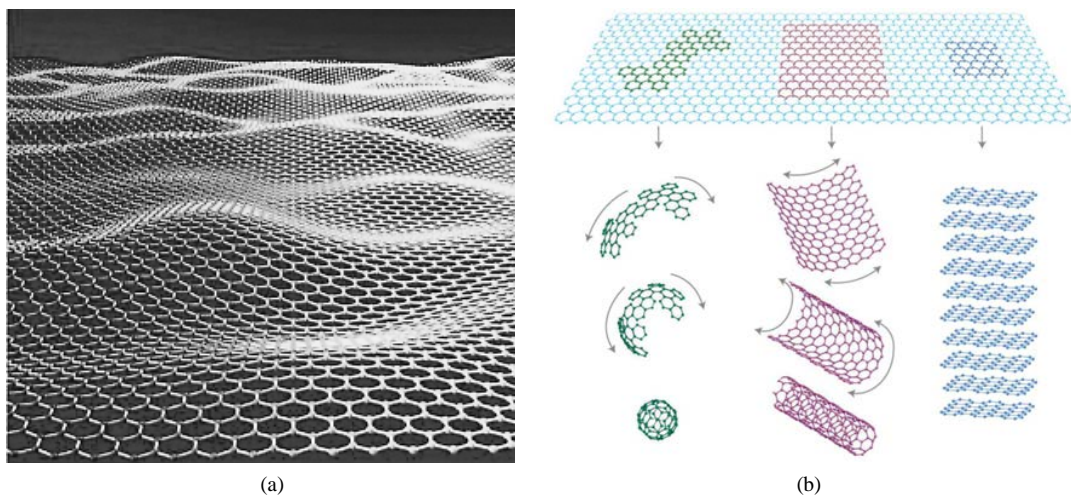


Figure 1. The images of the structure of graphene (a) and with other carbon materials diagram (b)
图 1. 石墨烯的结构(a)和石墨烯与其它碳材料的关系图(b)

正是由于石墨烯这些特殊而优异的特性，使其作为纳米级组分修饰和掺杂到聚合物中，得到复合功能材料，能有效改善聚合物在力、热、光、电和磁等方面的性能，使得石墨烯及其复合功能材料在能源领域、环境保护领域、生物医学领域、传感器和检测等领域显示出广阔的应用前景，并迅速成为人们研究的热点。自 Novoselov 和 Geim 等[1]制备出石墨烯以来，国内外许多研究者致力于其在应用方面的研究。2006年，Ruoff 等[8]首次报道了石墨烯/聚合物纳米复合材料 - 石墨烯/聚苯乙烯(PS)导电纳米复合材料。随后，石墨烯及其复合功能材料的相关研究取得了飞速的发展，使很多复合功能材料得到不同规模的工业化制备，并且已大量应用到实际生产和生活中。

2. 石墨烯及其复合功能材料的制备方法

从石墨烯发现至今，人们在其制备方法的研究上也取得了较大的进展。到目前为止，石墨烯的制备方法主要有两类方法：物理方法和化学方法。其中物理方法包括：微机械剥离法[9]、球磨法[10]、液相或气相直接剥离法[11] [12]、取向生长法[13]以及电弧放电法[14]等。化学方法又包括化学气相沉淀法(CVD) [15]、晶体外延生长法[16]、氧化石墨还原法[17]、化学分散法[18]、电化学方法[19]和有机合成法[20]等。以上这些石墨烯制备方法基本上是目前人们使用较多的方法，每种方法都有优缺点。因此，如何大规模、低成本、无污染的可控制备高质量的石墨烯材料仍然是今后人们研究和探索的重点。同时，有了高质量的石墨烯的工业化生产，人们对石墨烯及其复合功能材料的研究也会越来越深入，具有更多优异性能的石墨烯基复合材料将被生产出来并应用到实际中的多个领域。

3. 石墨烯基复合功能材料的应用

3.1. 能源领域的应用

3.1.1. 锂离子电池

锂离子电池与其他传统蓄电池相比，它的比能量高、大电流放电能力强、循环寿命长、无环境污染且储能效率可达到 90%以上[21]，被广泛应用于便携式电子设备和移动交通中，其结构如图 2 所示。石墨烯的宏观体结构通常是由单层、双层或多层(少于 10 层)石墨烯堆叠而成，具有丰富的大孔结构，这种结构特征使石墨烯具有很好的储能性质。在锂电池中，石墨烯因其特殊的片层结构，较高的比表面积，相对于传统的碳负极材料，可以提供更多的储锂空间，开放的大孔结构为电解质中离子基团的进出提供了势垒极低的通道，凭借其优异的导电性能，可为石墨烯锂离子电池提供良好的功率特性和大电流充放电性能[22]。

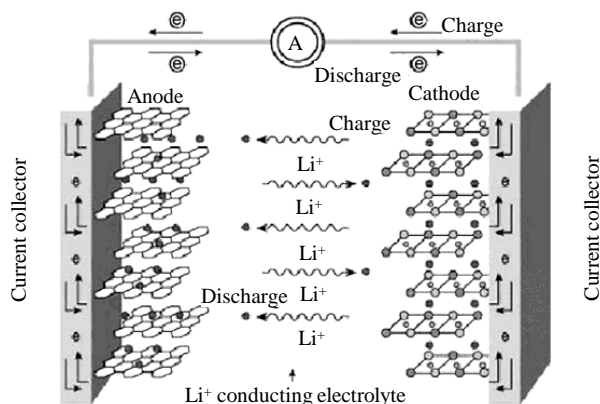


Figure 2. The diagram of the structure of lithium ion battery
图 2. 锂离子电池结构图

石墨烯在锂离子电池中的应用，一般是和其他物质形成复合材料，而直接用石墨烯做电极材料的研究相对较少。该类复合材料既可作为负极材料，也可作为正极材料，其中用于负极材料的研究相对较多[23]。高云雷等[24]将氧化石墨与三聚氰胺在氮气下反应合成氮掺杂石墨烯，并用作锂离子电池负极材料，电化学测试结果表明，氮掺杂石墨烯具有的高电化学稳定性和渐增的储锂性能都与碳材料中所含氮元素有关，随着充放电循环的进行，材料的结构会发生变化，为 Li^+ 的存储提供更多空间和位点。另外，将石墨烯与硅复合可以缓解锂脱嵌过程中的体积变化，并提供良好的电接触，从而增强其循环稳定性[25]。Chou 等[26]报道了硅纳米粒子-石墨烯复合负极材料的储锂性能，30次循环后，硅-石墨烯复合材料的比容量维持在 1168 mAh/g ，平均库仑效率为93%。当石墨烯基复合材料用作锂离子电池负极材料时，石墨烯不仅可以缓冲材料在充放电过程中的体积效应，还可以形成导电网络，提升复合材料的导电性能，进而提高材料的倍率性能和循环寿命[27]。

3.1.2. 超级电容器

超级电容器是一种能量密度和功率密度介于传统电容器和电池之间的新型储能器件，其兼具蓄电池和传统电容器的优点，是近十年来发展起来的新型储能节能设备[28]，其结构如图3所示。超级电容器分为双电层电容和法拉第准电容。其中，以碳基材料为电极的超级电容器的储能主要是以双电层机理为主，是在大比表面积的碳材料电极和电解质界面吸附相反电荷的正负离子，电荷储存在界面双电层中，通过电化学极化进行可逆吸/脱附从而储存和释放能量。

石墨烯是由碳原子按六边形晶格整齐排列而成的单层片状结构的碳单质材料，其独特的二维纳米结构非常稳定，具有异常高的比表面积($2630 \text{ m}^2/\text{g}$)，室温电导率高达 700 S/m ，优异的化学稳定性、导热性和很高的力学性能等。同时石墨烯片之间形成的微孔结构有利于电解液的渗透和电子的传输，符合高能量密度和高功率密度的超级电容器对电极材料的要求，因而被认为是超级电容器理想的多孔化电极材料[29][30]。

石墨烯单独作为超级电容器的电极材料时，其理论比容量值仅为 329 F/g ，这样也就限制了该材料在超级电容器中的大规模应用。通过对石墨烯进行官能团修饰改性以及制备石墨烯基复合电极材料，构建法拉第准电容器已经成为该领域研究的热点之一[31]。Yang 等[32]以石墨为原料，采用改进的 Hummers 方法制备氧化石墨，在水中经超声分散得到氧化石墨烯水溶胶，经硼氢化钠还原得到石墨烯聚集物，结果表明，氧化石墨在水溶液中可以剥离成单片层结构，石墨烯聚集物比表面积为 $358 \text{ m}^2/\text{g}$ ，在 10 mA 恒流下充放电，比电容为 138.6 F/g ，充放电容量效率为98%。Yoon 等[33]将己烷作为反溶剂物质加入到氧化石墨烯片的乙醇溶液中，制备得到不堆叠的褶皱氧化石墨烯片和还原氧化石墨烯片，有效提高了还原

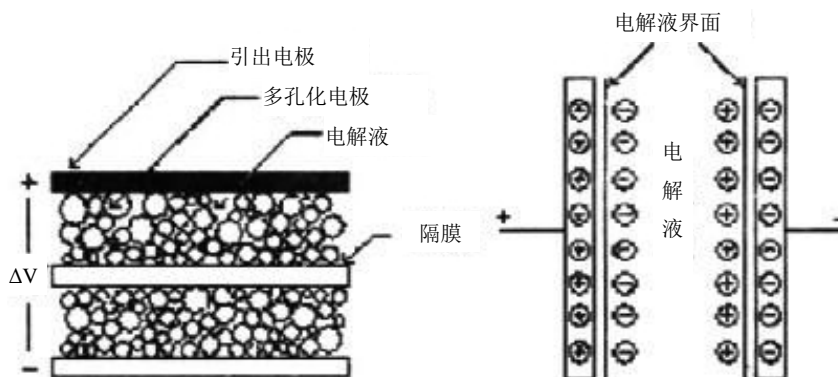


Figure 3. The diagram of the structure of super capacitor

图3. 超级电容器的结构示意图

氧化石墨烯的比表面积和孔隙率,分别为 $1435.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $4.1 \text{ cm}^3/\text{g}$,较显著地提升了该材料作为双电层电容器电极的性能;并在 6.0 mol/L 的 KOH 水溶液中和 1 A/g 的电流密度下,得比容量可达 236 F/g 。Wang 等[34]制备了兼具多孔分层结构、高导电性的内在网络和杂环原子掺杂的石墨烯电极,在 80 A/g 的电流密度下,其能量密度可达 $322 \text{ W}\cdot\text{h/kg}$,功率密度达到 116 kW/kg ,充放电循环 3000 次后几乎没有递减。此外,周颖等[35]利用未经任何分散处理的氧化石墨溶胶在气液界面自组装得到氧化石墨纸,将氧化石墨纸在不同温度下用水合肼蒸气还原制得石墨烯纸。在此基础上考察了还原处理及还原温度对材料电容特性的影响,结果表明,在 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 还原氧化石墨纸得到的石墨烯纸具有较好的电化学电容特性,其在 1000 mA/g 恒定充放电电流密度下, 6 mol/L KOH 电解质溶液中的质量比电容达到 142 F/g , 1000 次充放电循环后电容保持率为 99.8%。另外,氮掺杂石墨烯对其电容性能也有很大的提升,例如 Gopalakrishnan K 等[36]利用尿素作为氮源,通过微波法合成了高氮含量的氧化石墨烯,其氮含量达到 18%。作为电容器电极材料时,表现出优异的电化学性能,在 6 mol/L 的 KOH 水溶液中,比容量最高达到 461 F/g 。

由于石墨烯分散后具有非常大的储能活性,因此石墨烯复合功能材料也可用于超级电容器领域。金莉等[37]在石墨烯表面用恒电流法聚合 3,4-乙烯二氧噻吩(EDOT)单体制备了石墨烯/聚 3,4-乙烯二氧噻吩复合物(石墨烯/PEDOT),研究结果表明,该复合物是由 PEDOT 纳米谷粒状颗粒分散在石墨烯片表面而组成,将该复合物用作超级电容器电极材料时,在 1.0 A/g 的充放电比电流下得到的比电容值为 181 F/g 。Cong 等[38]制备了大面积的石墨烯/聚苯胺复合纸,该复合纸质量比较轻(0.2 g/cm^2),电导率高($15 \text{ }\Omega/\text{sq}$),并且具有很好的柔韧性,可加工成不同形状和大小的电极。其作为超级电容器的电极材料时,在 1 mol/L 的 H_2SO_4 的水溶液中,采用 1 A/g 电流密度测试下,其比容量达到 763 F/g 。该材料对发展柔韧性强的超级电容器具有重要意义。

将石墨烯与导电聚合物和金属氧化物复合而成的材料作为电极,则超级电容中双电层电容和法拉第准电容同时存在,使得两种电容的储能能力都得以充分发挥,从而更好地提高超级电容器性能。目前,Wang 等[39]提出了基于石墨烯的三元复合材料,以石墨烯作为骨架,将 SnO_2 和聚吡咯复合到石墨烯上,由于材料的协同作用,该三元材料在 1 mol/L 的 H_2SO_4 水溶液中比容量达到了 616 F/g ,比石墨烯/ SnO_2 的 80.2 F/g 和聚吡咯的 523 F/g 更大。在 1 A 的电流密度下,经过 1000 次循环后容量仍然没有递减,而且其功率密度和能量密度分别达到 9973.26 W/kg 和 $19.4 \text{ W}\cdot\text{h/kg}$ 。三元复合材料优异的协同作用,使其相比二元复合材料和纯材料有更好的电化学性能。可见,今后石墨烯在超级电容器电极材料中的应用研究会更加深入。

3.1.3. 太阳能电池

近年来,太阳能作为一种新型绿色能源受到广泛重视,同时对于太阳能电池的研究也愈加火热,由于石墨烯具有良好的透光性和导电性,其在太阳能电池应用方面也展现出独特的优势。当光照在石墨烯上时,可以产生两个具有不同电气特性的区域,进而出现温差,产生电流,携带电流的电子被加热,而晶格中的碳原子核保持低温,这种不同寻常的机制就称为热载流子效应。石墨烯之所以会产生上述现象,是由于大多数材料的过热电子可将能量传递到周围晶格,而石墨烯则需要很高的能量才能振动其晶格的碳原子核,因此只有很少的电子能将热能转移到晶格[40]。Miao 等[40]采用化学稳定性良好和作用效果持久的三氟甲磺酰胺(TFSA)作为掺杂剂,制备了单层石墨烯/硅肖特基太阳能电池,其能量转化效率达到 8.6%。Malig 等[41]采用一种化学方法制备获得了石墨烯/酞菁齐聚物纳米复合材料,证明了电子转移是从激发的染料转移到石墨烯上,因此石墨烯成为了电子受体,电子转移形式如图 4 所示,这对石墨烯太阳能电池的研究有很大的推动作用。

氧化铟锡(ITO)半导体透明薄膜材料是目前太阳能电池中的主要材料,由于铟在地球上的含量有限,

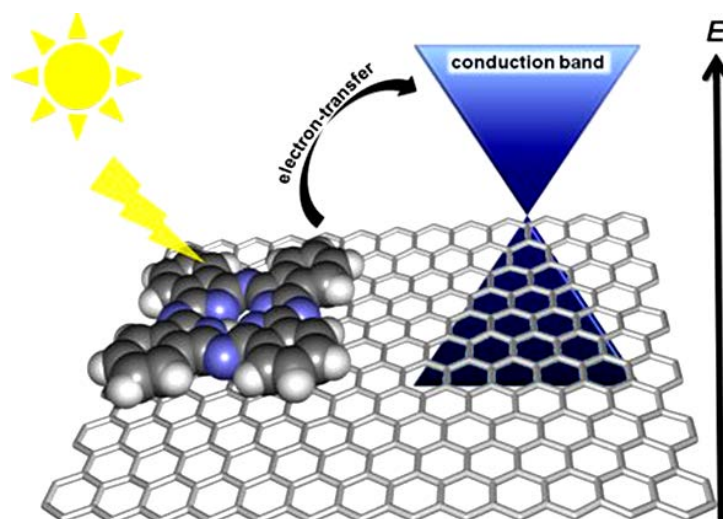


Figure 4. The way of electron transfer in stripping graphene/phthalocyanine-ppv mixture [41]

图 4. 电子转移途径在剥离的石墨烯/酞菁菁类混合物中的情形

价格昂贵，毒性大，使其应用受到限制，因此石墨烯有望成为铟锡氧化物(ITO)的替代材料[42]。由于太阳能电池的光电转换效率仍然较低，并且进一步提高效率非常困难，相对来说，通过提高太阳能电池透明电极的性能是一个简单有效的方法。张超等[43]通过化学掺杂石墨烯，发现其透过率和导电性可以超过ITO，并得出结论：石墨烯作为太阳能电池透明电极应该是有优越性并且可行的。吕孝鹏等[44]以甲烷作为反应气体，利用化学气相沉积法在硅衬底表面上沉积石墨烯薄膜，制备了石墨烯/硅肖特基太阳能电池，其能量转换效率可达3.7%，说明制备的石墨烯/硅肖特基势垒的太阳能电池具有良好的转换效率。可以预计，石墨烯太阳能电池将是未来获得廉价且耐用太阳能电池的最佳途径之一。

3.2. 环境保护领域的应用

随着社会工业化程度越来越高，大量的工业废水被排放进河流，造成了严重的环境污染，同时也给人们的生活用水造成了一定的威胁，因此，水污染治理刻不容缓。工业废水中主要是含有重金属离子，这些重金属离子可使生物体中的酶失去活性，危害极大。在众多的去除污染物的水处理技术中，吸附被认为是最常用且高效、低成本的技术。

由于石墨烯拥有巨大的表面积和稳定的结构，其对分子吸附性较好。周丽等[45]发现石墨烯基磁性材料不但具有石墨烯的吸附能力而且还具有磁性材料易分离的特性，是水处理过程中具有巨大应用潜力的吸附材料。改性后的石墨烯含有丰富的官能团，使其对特定物质具有选择性、定量的吸附性能，研发具有优异吸附性能的石墨烯基复合材料是一个大方向。张景煌[46]采用化学途径合成了聚吡咯-还原氧化石墨烯(PPy-RGO)，并应用于金属离子水溶液的吸附试验，发现其对 Hg^{2+} 具有很好的吸附选择性和吸附量，最高吸附量达到560 mg/g。随着研究的不断深入，相信石墨烯及其复合材料在环境保护领域将会得到更广泛的应用。

3.3. 医学领域的应用

在医学方面，石墨烯展现了许多优异的性能。石墨烯及其复合材料在生物医学，包括生物元件、微生物检测、疾病诊断和药物运输系统等方面的应用有着广阔的前景，使其成为纳米生物医学领域研究的热点。在医学领域应用较多的主要是氧化石墨烯(GO)，GO对于机体毒性较小，并且具有良好的血液相

容性, GO 主要用于装载难溶性抗癌药物, 且其装载率远超其他纳米材料, 可应用于对癌症的靶向治疗和生物治疗[47]。

最近有研究报道, 以石墨烯为基底的生物装置可以用于细菌分析、DNA 和葡萄糖检测[48]。Hu 等[49]制得了氧化石墨烯纸, 证明了该石墨烯材料可以抑制大肠杆菌的生长并且具有较低的细胞毒性。夏前芳等[50]发现交替电沉积合成石墨烯/金复合材料不仅绿色环保, 而且电催化作用和导电高分子对酶的共价固定, 已成功用于血清中微量葡萄糖的测定。石墨烯及其复合材料在肿瘤方面的研究也取得了一定的进展, 张达等[51]利用靶向配体-整合素 $\alpha_v\beta_3$ 单克隆抗体, 偶联新型纳米材料-氧化石墨烯, 构建成一种新型纳米探针(NGO-mAb-FITC), 用于靶向成像及光热治疗, 这种纳米探针具有主动靶向功能, 能有效识别靶细胞, 为肿瘤诊断提供依据。总的来说, 石墨烯及其复合材料在医学领域的相关研究已经取得了一些进展, 但目前大都处于起步阶段, 还不够深入、系统, 需要广大工作者更深入地探索和研究, 相信其在医学领域的贡献将会更好的造福于人类。

3.4. 传感器和检测领域的应用

生物传感器是生命分析化学及生物医学领域的重要研究方向, 将石墨烯应用于生物传感器不仅具有重要的理论价值, 而且对生命分析化学及生物医学领域的快速发展具有重要的现实意义。由于石墨烯具有良好的导电性、高比表面积和化学结构稳定性, 被广泛应用到电化学研究和分析测试中。许振宁等[52]制备了氮掺杂石墨烯为修饰电极, 对双酚 A(BPA)进行了检测, 检出限达到 1.33×10^{-8} mol/L。张焕林等[53]综述了本征石墨烯和功能化石墨烯的多种气体气敏特性在理论和实验上的研究现状, 石墨烯基于其高的电子迁移率和大的比表面积而有望成为新一代气敏材料, 关于石墨烯气体传感器的研究也在逐年增加。研究表明, 本征石墨烯气体传感器只对 NH_3 、 NO_2 等少数气体有较高的灵敏度, 往往通过加热使其解吸附, 而功能化和掺杂 B、N 等元素的石墨烯提高了对特定气体的选择性和灵敏度。

H_2O_2 通常是氧化酶和过氧化酶基体酶化的产物, 在生物过程和生物传感器的发展中起着重要作用。 H_2O_2 含量的测定在工业生物环境临床诊断和食品检测等领域具有非常重要的意义, 因此引起了人们的高度重视[54]。李理等[55]利用阴离子型聚合物聚乙烯吡咯烷酮(PVP)保护的带负电荷的还原态石墨烯(GN)与带正电荷的金纳米棒(AuNR)之间的静电吸附, 通过层层自组装的方法研制出一种新型过氧化氢(H_2O_2)传感器, 对 H_2O_2 的催化还原显示出好的电催化活性, 测定 H_2O_2 的线性范围为 $25\sim 712 \mu\text{mol/L}$, 此传感器制作简单, 具有响应快、稳定性好、灵敏度高等特点。王彩凤等[56]成功制得了石墨烯和聚苯胺的复合材料, 并制备了以石墨烯/聚苯胺复合材料和离子液体作为电子媒介体的基于葡萄糖氧化酶的葡萄糖电化学生物传感器。该复合材料与离子液体的协同作用, 进一步加速了 GOD 与电极之间的直接电子传递, 实现了固定酶(过氧化氢酶、辣根过氧化物酶、葡萄糖氧化酶)活性中心与修饰电极的直接电子传递。杨文慧等[57]将氧化石墨烯修饰到电极上后通过电沉积法在氧化石墨烯上沉积 Pt 纳米颗粒制得复合材料。利用其对过氧化氢的直接催化还原作用, 研制了无酶过氧化氢传感器, 该传感器不需要使用辣根过氧化物酶, 制备简单, 稳定性好, 可长期使用。苯酚作为一种典型优先控制的污染物, 一直是环境监测和污染控制的重要对象。徐运妹等[58]以具有优异性能的氧化石墨烯为桥梁, 把 DNA 固定在玻碳电极上, 构建了一种性能优良的 DNA 生物传感器。将该传感器浸在含有苯酚的溶液中, 由于苯酚对 DNA 的损伤作用, 降低了 DNA 在电极上的电化学响应。实验发现, 响应信号与苯酚的浓度对数呈现良好的线性关系, 响应范围为 $1.0 \times 10^{-8}\sim 1.0 \times 10^{-4}$ mol/L, 此外, 该生物传感器表现出良好的稳定性和重现性。

所以, 凭借其具有的优异特性, 石墨烯及其复合功能材料也能在传感器和化学检测领域发挥重要的作用。

3.5. 其他领域的应用

除了以上几个应用方面外，石墨烯具有规整的二维表面结构，还能用作纳米催化剂的载体，其本身也具有一定的催化活性，主要用于电池电极催化领域和石墨烯基复合材料制备方面的研究，如在光催化剂催化水分解来制备氢方面上就具有较好的效果[59]。由于凭借其具有大的偶极矩，石墨烯及其复合功能材料也能用于非线性光学材料的研究上；同时，石墨烯较大的比表面积更有利于吸附氢气，也能作为一种良好的储氢材料。石墨烯/聚合物复合材料还能被用在电磁屏蔽材料中，和传统电磁屏蔽材料相比具有较大优势。另外，石墨烯在力学、电学性能方面的优异表现，使其可以用于场发射材料的合成。

4. 结束语

石墨烯凭借其独特的结构和优异的性能，吸引了世界各国科研人员进行开发研究，并在多个领域的应用也取得了令人瞩目成果，但目前很多应用研究以及设想仍然处在实验室阶段，如何让石墨烯及其复合功能材料从实验室研究走向产业化仍然需要很长的一段路要走。

石墨烯和石墨烯基复合材料在某些领域中已经得到了应用，这对提高复合材料的功能性具有重要作用。目前，该研究领域仍然面临着巨大的挑战，需要更多的工作者用更多的时间去探索和拓展石墨烯及其复合材料在各个领域的应用研究。今后在石墨烯领域的研究与开发上大致有以下几个方面：1) 加大对石墨烯进行有效掺杂和化学修饰技术的研究力度；2) 深入研究石墨烯在其复合功能材料中的定向或均匀分散以及它们的界面结合对复合功能材料的结构和性质的影响；3) 探索石墨烯基复合功能材料的结构与其性能之间的关系；4) 增强对石墨烯基复合材料在应用方面的研究，制备更多、更优的功能化复合材料，并使其得到规模化的应用。相信随着对各个领域研究的不断深入，石墨烯及其复合功能材料的应用前景将会越来越广阔，并在不久的将来将会深刻的改变人们的观念和生活方式。

致 谢

感谢国家自然科学基金(批准号：21375055)和山东省优秀中青年科学家科研奖励基金(编号：BS2011CL012)的资助。

参考文献 (References)

- [1] Novoselov, K.S., Geim, A.K. and Morozov, S.V. (2004) Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, **5696**, 666-669.
- [2] Allen, M.J., Tung, V.C. and Kaner, R.B. (2010) Honeycomb carbon: A review of graphene. *Chemical Reviews*, **1**, 132-145.
- [3] 高秋菊, 夏绍灵, 邹文俊 (2013) 高分子/石墨烯纳米复合材料研究进展. *高分子通报*, **9**, 87-91.
- [4] Zhang, Y., Tan, J.W., Stormer, H.L., et al. (2005) Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature*, **7065**, 201-204.
- [5] Lee, C., Wei, X.D., Kysar, J.W., et al. (2008) Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, **5887**, 385-388.
- [6] Chae, H.K., Siberio-Pérez, D.Y., Kim, J., et al. (2004) A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals. *Nature*, **6974**, 523-527.
- [7] 匡达, 胡文彬 (2013) 石墨烯复合材料的研究进展. *无机材料学报*, **3**, 235-243.
- [8] Ruoff, R.S., Nguyen, S.T. and Piner, R.D. (2006) Graphene-based composite materials. *Nature*, **441**, 282-286.
- [9] Novoselov, K.S., Jiang, D. and Schedin, F. (2005) Two-dimensional atomic crystals. *PNAS*, **30**, 10451-10453.
- [10] 段淼, 李四中, 陈国华 (2013) 机械法制备石墨烯的研究进展. *材料工程*, **12**, 85-91.
- [11] Qian, W., Hao, R. and Hou, Y. (2009) Solvothermal-assisted exfoliation process to produce graphene with high yield and high quality. *Nano Research*, **2**, 706-712.

- [12] Janowska, I., Chizari, K. and Ersen, O. (2010) Microwave synthesis of large few-layer graphene sheets in aqueous solution of ammonia. *Nano Research*, **3**, 126-137.
- [13] Peter, W.S., Jan, I.F. and Eu, A.S. (2008) Epitaxial graphene on ruthenium. *Nature Materials*, **7**, 406-411.
- [14] Wu, Z.-S., Ren, W.-C. and Gao, L.-B. (2009) Synthesis of graphene sheets with high electrical conductivity and good thermal stability by hydrogen arc discharge exfoliation. *ACS Nano*, **3**, 411-417.
- [15] Zhang, W.-N., He, W. and Zhang, X.-L. (2010) Characteristics, preparation method and application of graphene. *New Chemical Materials*, **38**, 15-18.
- [16] Heer, W.A.D., Berger, C. and Wu, X.-S. (2007) Epitaxial graphene. *Solid State Communications*, **143**, 92-100.
- [17] Hummers, W.S. and Offeman, R.E. (1958) Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, **80**, 1339.
- [18] Stankovich, S., Dikin, D.A. and Piner, R.D. (2007) Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, **45**, 1558-1565.
- [19] Sidorov, A.N., Yazdanpanah, M.M. and Jalilian, R. (2007) Electrostatic deposition of graphene. *Nanotechnology*, **18**, Article ID: 135301.
- [20] Choucair, M., Thordarson, P. and Stride, J.A. (2009) Gram-scale production of graphene based on solvothermal synthesis and sonication. *Nature Nanotechnology*, **4**, 30-33.
- [21] 张成龙 (2011) 锂离子电池研究现状及展望. *科技致富向导*, **22**, 139.
- [22] Shao Y.Y., Wang, J., Engelhard, M., Wang, C.M. and Lin, Y.H. (2010) Facile and controllable electrochemical reduction of graphene oxide and its applications. *Journal of Materials Chemistry*, **20**, 743-748.
- [23] 陈冠雄, 谈紫琪, 赵元, 倪彬彬, 朱彦武, 陆亚林 (2013) 面向能源领域的石墨烯研究. *中国科学:化学*, **6**, 704-715.
- [24] 高云雷, 赵东林, 白利忠, 张霁明, 孔莹 (2012) 氮掺杂石墨烯作为锂离子电池负极材料的电化学性能. *中国科技论文*, **6**, 413-417.
- [25] 朱碧玉, 倪江锋, 王海波, 高立军 (2013) 石墨烯在锂离子电池中应用的研究进展. *电源技术*, **5**, 860-862.
- [26] Chou, S.-L., Wang, J.-Z. and Choucair, M. (2010) Enhanced reversible lithium storage in a nanosize silicon/graphene composite. *Electrochemistry Communications*, **2**, 303-306.
- [27] 周冠蔚, 何雨石, 杨晓伟 (2012) 石墨烯及其复合材料在锂离子电池中的应用. *化学进展*, **2/3**, 235-244.
- [28] 邢瑞光, 李亚男 (2013) 石墨烯复合材料在超级电容器中的研究进展. *价值工程*, **1**, 27-28.
- [29] Lee, C., Wei, X.D., Kysar, J.W. and Hone, J. (2008) Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, **321**, 385-388.
- [30] Balandin, A.A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F. and Lau, C.N. (2008) Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Letters*, **8**, 902-907.
- [31] 杨得志, 沈佳妮, 杨晓伟, 马紫峰 (2014) 石墨烯基超级电容器研究进展. *储能科学与技术*, **1**, 1-8.
- [32] Yang, C.-L., Liu, Y.-Y. and Sun, Y.-P. (2010) Preparation and electrochemical properties of graphene system. *Power Supply Technology*, **34**, 177-180.
- [33] Yoon, Y., Lee, K., Baik, C., Yoo, H., Min, M., Park, Y., *et al.* (2013) Anti-solvent derived non-stacked reduced graphene oxide for high performance supercapacitors. *Advanced Materials*, **25**, 4437-4444.
- [34] Wang, Z.-L., Xu, D., Wang, H.-G., Wu, Z. and Zhang, X.B. (2013) *In situ* fabrication of porous graphene electrodes for high-performance energy storage. *ACS Nano*, **7**, 2422-2430.
- [35] 周颖, 姜磊, 阎景旺, 王春雷, 肖南 (2014) 石墨烯纸的制备及电容特性. *高等学校化学学报*, **3**, 619-625.
- [36] Gopalakrishnan, K., Govindaraj, A. and Rao, C.N.R. (2013) Extraordinary supercapacitor performance of heavily nitrogenated graphene oxide obtained by microwave synthesis. *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 7563-7565.
- [37] 金莉, 孙东, 张剑荣 (2012) 石墨烯/聚 3,4-乙烯二氧噻吩复合物的电化学制备及其在超级电容器中的应用. *无机化学学报*, **6**, 1084-1090.
- [38] Cong, H.P., Ren, X.C., Wang, P. and Yu, S.-H. (2013) Flexible graphene-polyaniline composite paper for high-performance supercapacitor. *Energy & Environmental Science*, **6**, 1185-1191.
- [39] Wang, W.-J., Hao, Q.-L., Lei W., Xia, X.F. and Wang, X. (2012) Graphene/SnO₂/polypyrrole ternary nanocomposites as supercapacitor electrode materials. *RSC Advances*, **2**, 10268-10274.
- [40] Miao, X., Tongay, S., Petterson, M.K., Berke, K., Rinzler, A.G., Appleton, B.R. and Hebard, A.F. (2012) High efficiency graphene solar cells by chemical doping. *Nano Letters*, **12**, 2745-2750.

- [41] Malig, J., Jux, N., Kiessling, D., Cid, J.J., Vázquez, P., Torres, T. and Guldi, D.M. (2011) Towards tunable graphene/phthalocyanine-PPV hybrid systems. *Angewandte Chemie International Edition*, **50**, 3561-3565.
- [42] 宋月丽, 谈发堂, 王维, 乔学亮, 陈建国 (2012) 石墨烯纳米复合材料的制备与应用研究进展. *化学与生物工程*, **9**, 6-10.
- [43] 张超, 陈学康, 郭磊, 王兰喜 (2012) 石墨烯太阳能电池透明电极的可行性分析. *真空与低温*, **3**, 160-166.
- [44] 吕孝鹏, 邓雅丽, 许元鲜, 王珊珊, 何杰, 马锡英 (2013) 石墨烯/硅肖特基太阳能电池的光电特性. *物理实验*, **5**, 1-4.
- [45] 周丽, 邓慧萍, 万俊力, 张瑞金 (2013) 石墨烯基铁氧化物磁性材料的制备及在水处理中的吸附性能. *化学进展*, **1**, 145-155.
- [46] 张景煌 (2011) 石墨烯复合物在含 Hg 废水处理中的应用研究. *闽西职业技术学院学报*, **2**, 115-120.
- [47] 程相阵, 周毅, 姜再兴, 代文杰, 刘新颖, 翟舒娅 (2012) 氧化石墨烯载药性能和生物安全性研究现状. *生物工程学报*, **4**, 402-405.
- [48] Tang, Z.W., Wu, H., Cort, Z.R., Buchko, G.W., Zhang, Y., Shao, Y., *et al.* (2010) Constraint of DNA on functionalized graphene improves its biostability and specificity. *Small*, **6**, 1205-1209.
- [49] Hu, W.-B., Peng, C., Luo, W.-J., Lv, M., Li, X.M., Li, D., *et al.* (2010) Graphene based antibacterial paper. *ACS Nano*, **4**, 4317-4323.
- [50] 夏前芳, 罗丹, 李在均 (2012) 石墨烯基葡萄糖生物传感器的电化学制备及应用. *化学学报*, **19**, 2079-2084.
- [51] 张达, 周非凡, 邢达 (2013) 功能化氧化石墨烯的靶向肿瘤成像与光热治疗. *科学通报*, **7**, 586-592.
- [52] 许振宁, 王默, 殷焕顺, 艾仕云 (2012) 基于氮掺杂石墨烯传感器检测双酚 A. *化学传感器*, **4**, 21-27.
- [53] 张焕林, 李芳芳, 刘柯钊 (2012) 石墨烯气敏性能的研究进展. *材料导报 A: 综述篇*, **z1**, 39-43.
- [54] Duan, C.-Y., Ye, N.-S. and Gu, X.-X. (2011) Progress of application of graphene in analytical science. *Chemistry Bulletin*, **74**, 1090-1095.
- [55] 李理, 卢红梅, 邓留 (2013) 基于石墨烯和金纳米棒复合物的过氧化氢电化学传感器. *分析化学*, **5**, 719-724.
- [56] 王彩凤 (2010) 基于石墨烯复合材料的酶电化学传感器的研究. 硕士论文, 南京理工大学, 南京.
- [57] 杨文慧, 罗文超, 冯亚娟, 华梅, 赵晓慧 (2011) 基于石墨烯/铂纳米颗粒复合材料的过氧化氢无酶传感器的研制. *云南师范大学学报*, **4**, 11-15.
- [58] 徐运妹, 李丹, 张玲, 童海霞, 杨蕊琼, 安振宇, 李文杞 (2014) 基于氧化石墨烯修饰的 DNA 生物传感器用于苯酚的检测. *化学传感器*, **1**, 44-50.
- [59] Meng, Y., Gu, D., Zhang, F.-Q., Shi, Y.F., Cheng, L., Feng, D., *et al.* (2006) A family of highly ordered mesoporous polymer resin and carbon structures from organic-organic self-assembly. *Chemistry of Materials*, **18**, 4447-4464.