

# 溶液法制备 Graphene<sup>\*</sup>

陈建毅 张洪亮 黄丽平 武斌 魏大程 刘云圻<sup>†</sup>

(北京分子科学国家实验室 中国科学院化学研究所 有机固体重点实验室 北京 100190)

**摘要** Graphene 因其优异的物理性能和潜在的应用前景,引起物理界和化学界的广泛关注,成为继碳纳米管后凝聚态物理和材料科学领域中又一研究热点.文章详细介绍了近几年发展起来的 Graphene 的溶液制备方法,例如石墨插层法、液相分散法、氧化石墨还原法、溶剂热法、芳香偶联法等,并对各种方法的特点进行了评述.

**关键词** Graphene, 制备方法

## Solution methods for preparing Graphene

CHEN Jian-Yi ZHANG Hong-Liang HUANG Li-Ping WU Bin WEI Da-Cheng LIU Yun-Qi<sup>†</sup>

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Organic Solids, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract** Graphene, as an ideal realization of two-dimensional crystals, has a promising future due to its unique electronic and physical properties. Many methods have been exploited to prepare high quality graphene. In this article, five main methods are reviewed, including intercalation of graphite, solution-phase dispersion, reduction of graphite oxide, solvothermal synthesis, and coupling of aromatic nuclei. The characteristics of each method are also discussed.

**Keywords** Graphene, preparation methods

## 1 引言

Graphene 是由  $sp^2$  杂化碳原子键合,且具有六方点阵蜂窝状二维结构的单层平面石墨<sup>[1]</sup>.这种严格的二维材料,是零维富勒烯、一维碳纳米管和三维石墨的结构基础,具有极高的晶体品质和电学性能.尽管 Graphene 发展历史较短,然而其优异的物理性能和潜在的应用前景已经引起了物理界和化学界的广泛关注,成为碳纳米管后凝聚态物理和材料科学领域中又一研究热点. Graphene 作为一种半金属材料,载流子浓度高达  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ,迁移率超过  $15000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,并且与温度几乎无关,这种特殊的能带结构和性质为 Graphene 在电子学中的应用奠定了基础<sup>[2-4]</sup>. Graphene 作为一种严格的二维晶体材料,具有特殊的平面结构、极高的比表面积 ( $2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )和超薄的晶体厚度(0.34nm),为晶体管、传感器等高性能器件的制备提供了原料<sup>[5-6]</sup>.另

外, Graphene 具有多种物理性质,如量子霍尔效应、多体相互作用、双极性场效应以及弱区域化效应(详见综述“Graphene 的物理性质与器件应用”),成为基础物理研究的理想材料.然而物理性能和潜在应用的实现离不开高质量、低成本、大规模 Graphene 的制备.机械剥离法<sup>[2]</sup>是最先用于制备 Graphene 的方法,然而效率低下,很难工业化,并且获得的 Graphene 尺寸仅能达到微米量级,因此主要用于实验室研究.外延生长法<sup>[7]</sup>强烈地依赖于生长基底,成本高,缺陷多,为进一步产业化提出了挑战. Graphene 的制备仍然是这一领域中的技术难题,因此,本文就最近发展起来的 Graphene 溶液制备法方面

\* 国家自然科学基金(批准号:20825208,60736004,60671047,50673093,20721061)、国家重点基础研究发展计划(批准号:2006CB806203,2006CB932103)、国家高技术研究发展计划(2008AA03Z101)、中国科学院资助项目

2009-02-02 收到

<sup>†</sup> 通讯联系人. Email: liuyq@iccas.ac.cn

作一综述.

## 2 Graphene 的溶液制备法

### 2.1 石墨插层法

插层法<sup>[8]</sup>是制备复合物的一种方法,近年来被用于制备 Graphene 等二维纳米晶体.石墨插层法是利用插入试剂的不稳定性,借助高温、超声或化学反应等剥离石墨的一种方法.插入的方法主要有气相插入法、液相插入法和电化学插入法等.插入试剂可以是热稳定性差的硫酸、硝酸等,也可以是化学不稳定的碱金属如 K、Rb、Cs、Li 等.2003 年 Chen 等<sup>[9]</sup>通过浓硫酸/浓硝酸(4:1)插层,然后在 1050℃ 下热剥离石墨,得到了尺寸为 5—20 μm,厚度为 30—80 nm 的石墨片.2007 年 Billups 组<sup>[10]</sup>通过钾插层制备了 C<sub>8</sub>K 插层复合物,而后进行功能化,得到了两种可溶的 Graphene.原子力显微镜测试表明 70% 的薄片厚度为 7—9 nm,30% 的薄片厚度为 2—4 nm,这种功能化的 Graphene 既可以溶于水也可以溶于有机溶剂,在复合材料方面具有广泛的应用前景.

2008 年 Dai 等<sup>[11]</sup>在热剥离制备 Graphene 的基础上,提出了剥离-插层-膨胀的方法(图 1),即通过热剥离制得膨胀石墨,而后用发烟硫酸、四丁基氢氧化铵插层,增加石墨层间的距离,最后在溶有表面活性剂(DSPE-mPEG)的 N,N-二甲基甲酰胺的溶液中超声振动,利用超声瞬间产生的高温高压膨胀石墨.通过这种方法,作者制备了稳定可溶的高质量 Graphene.原子力显微镜(AFM)测试 90% 的石墨烯是单层结构,并具有不同的形状,平均高度约为 1 nm.透射显微镜(TEM)和电子衍射(ED)测试 Graphene 具有晶形单层结构.进一步研究表明,室温发烟硫酸处理在 Graphene 中引入较少的缺陷,获得的 Graphene 具有较高的性能,不管是 800℃ 退火后还是未退火的 Graphene 在室温和低温下都具有很高的电学性质,其室温电阻率比氧化还原法制得的 Graphene 低两个数量级,未退火的 Graphene 低温时电导轻微降低,说明其中存在部分无序结构,但仍保持很高的电导性.利用 Langmuir-Blodgett(LB)膜技术组装了一层、两层和三层 LB 膜,膜电阻分别为 150、20 和 8 kΩ,透过率相应地为 93%、88% 和 83%,性能高于氧化还原法制得的透明导电薄膜.然而这种方法在超声辅助分散 Graphene 的同时,也破坏了 Graphene 的共轭结构,获得的 Graphene 尺寸较小,平均为 250 nm.

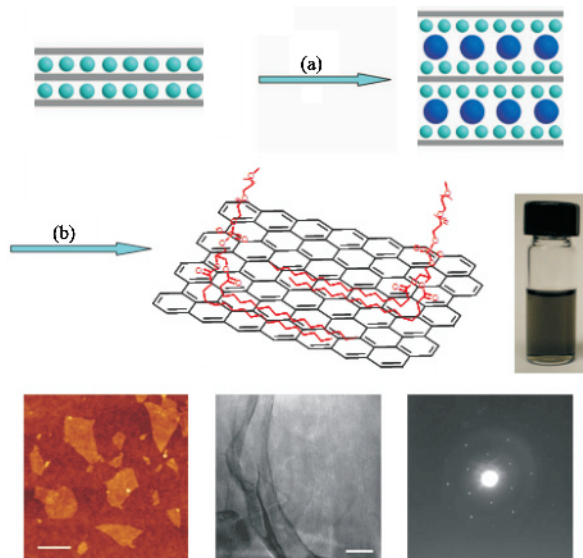


图 1 上图:剥离-插层-膨胀法制备石墨烯的过程示意图,制备条件(a)四丁基氢氧化铵,二甲基甲酰胺;(b)甲氧基聚乙二醇磷脂酰乙醇胺,二甲基甲酰胺,超声;左下图:石墨烯的原子显微镜图片,石墨烯的高度为 1 纳米;中下图:石墨烯的低分辨率透射电子显微镜图像;右下图:石墨烯的电子衍射图像

最近,Penicaud 组<sup>[12]</sup>制备了碱金属插层复合物 K(THF)<sub>x</sub>C<sub>24</sub>(x=1—3),然后根据聚合物电解质理论,将复合物在 N-甲基吡咯烷酮中分散,由于抗衡离子的溶解,体系熵增加,使得富电子 Graphene 溶于溶剂中,得到了较高浓度的 Graphene 分散液,浓度为 0.15 mg/ml.用扫描隧道显微镜(STM)、原子力显微镜(AFM)和多光束干涉(MBI)等对 Graphene 进行测试,高度分别为 0.36 nm、0.40 nm 和 0.34 nm,这些数据表明 Graphene 为单层结构.这种方法克服了超声切割 Graphene 的缺点,Graphene 尺寸可以达到 40 μm.

石墨插层法具有原理清楚、过程简单、条件温和等优点,在 Graphene 制备方面是一种重要的方法.目前这种方法的发展方向主要侧重于如何优化实验条件降低 Graphene 的结构缺陷,提高 Graphene 的晶体品质以及增强 Graphene 分散液的稳定性等方面.

### 2.2 液相分散法

液相分散法源于插层法,是利用有机溶剂和石墨的相互作用,制备 Graphene 的一种方法.根据“溶度参数相近”原则,当非极性的溶质与溶剂混合时,混合热  $\Delta H_M > 0$ ,要使自由焓  $\Delta G_M < 0$ ,混合热  $\Delta H_M$  越小越好.由赫尔德布兰(Hildebrand)公式:  $\Delta H_M = V_M[(\Delta E_1/V_1)^{1/2} - (\Delta E_2/V_2)^{1/2}]^2 \varphi_1 \varphi_2$ ,其中:  $\Delta E/V$  为内聚能密度,  $(\Delta E_1/V_1)^{1/2}$  为溶度参数,  $\varphi$

为体积分数;  $V_M$  为混合后的总体积, 要使溶质很好地溶解, 必须选择合适的溶剂, 使溶质和溶剂的溶度参数接近。

最近, Coleman 组<sup>[13]</sup>推导了 Graphene 和溶剂的混合热  $\Delta H_{mix}$  与 Graphene 的厚度  $T_{flake}$ 、Graphene 的体积分数  $\varphi$  以及 Graphene 的相表面能均方根  $\delta$  的数学关系式:  $\Delta H_{mix}/V_{mix} \approx 2(\delta_G - \delta_{sol})^2 \varphi / T_{flake}$ . 并据此选择合适的溶剂, 得到了高质量、未氧化的单层 Graphene(图 2), 产率约为 1wt%, 并且可以通过循环分散将产率提高到 7—12wt%。透射电子显微镜(TEM)及电子衍射(ED)图像表明, 通过液相分散法得到的 Graphene 为单层和少数几层, 在 N-甲基吡

咯烷酮中单层 Graphene 的比率(单层 Graphene 和剥离薄片的总数比)为 28%。拉曼光谱(Raman)中只有小的碎片上出现微弱的 D 峰以及 X 射线光电子能谱(XPS)不出现氧化的特征峰, 说明得到的 Graphene 具有较高的品质。将 Graphene 制成导电薄膜, 透过率为 42% 时, 电导为 6500S/m, 与氧化石墨还原法制得的 Graphene 的性能相当。Graphene 与聚苯乙烯混合, 制备复合材料, 在体积分数为 60—80% 时, 电导可以达到 100S/m, 远高于氧化石墨还原法制得的 Graphene 的性能, 可以与导电性优良的碳纳米管/聚合物复合材料相媲美。

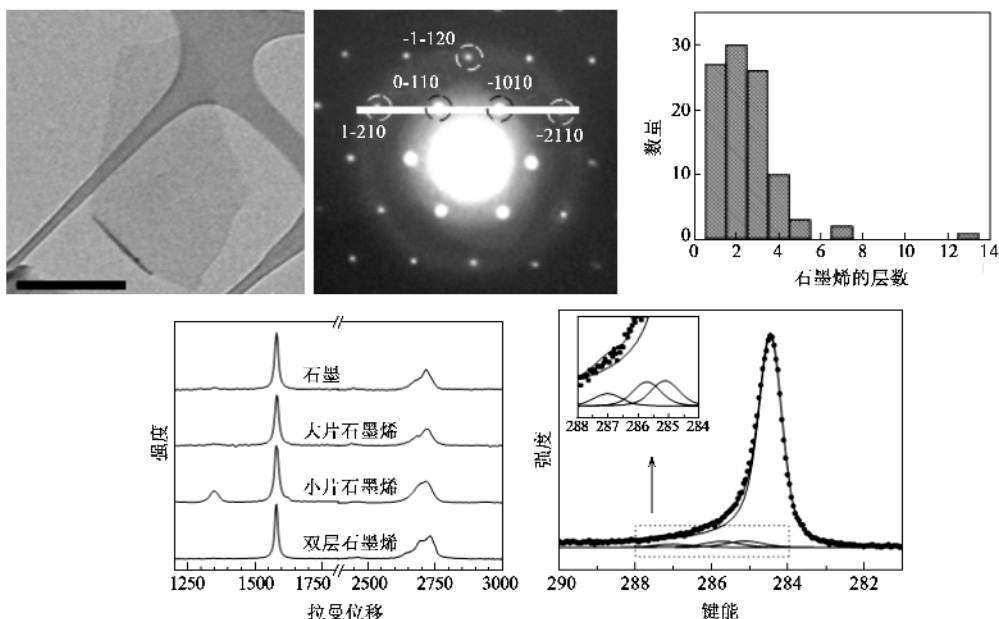


图 2 左上图: 单层石墨烯的透射电子显微镜图像; 中上图: 石墨烯的电子衍射图像, 从直线(1-210)-(0-110)-(-1010)-(-2110)上衍射点的强弱变化说明石墨烯为单层结构; 右上图: 100 片石墨烯的层数分布柱状图; 左下图: 双层、小片、大片石墨烯以及石墨的拉曼光谱; 右下图: 石墨烯的光电子能谱

这种方法是一种液相方法, 灵活性高, 可望实现大规模制备; 并且 Graphene 可以沉积到各种基底上, 用于制备透明导电薄膜, 因而在薄膜晶体管、透明电极等领域具有广阔的应用前景。

然而, 这种方法得到的 Graphene 浓度不高, 最高浓度为 0.01mg/ml。因此, 目前这种方法的研究方向主要集中在选择合适溶剂, 改变 Graphene 相表面能等方面, 用以增加 Graphene 的溶解性, 提高 Graphene 的浓度。

### 2.3 氧化石墨还原法

天然或合成的石墨是层状结构, 层间存在较大

的范德华力<sup>[14]</sup>, 直接破坏分子间力, 获得稳定存在的单层 Graphene 具有较高的难度。氧化石墨还原法<sup>[15-21]</sup>是利用氧化反应, 在石墨片上引入环氧基、羟基、羰基和羧基等亲水性基团<sup>[22, 23]</sup>, 得到氧化石墨, 而后通过超声或热处理剥离石墨层, 最后还原氧化石墨获得 Graphene 的方法。到目前为止, 用于制备氧化石墨(GO)的方法主要为三种: Brodie 法<sup>[24]</sup>、Hummers 法<sup>[25]</sup>和 Staudenmeier 法<sup>[26]</sup>。由于含氧基团的引入, 方便了石墨层的剥离, 同时也破坏了石墨的共轭结构, 使其不具有导电性。因此, 选择合适的还原剂, 控制反应条件, 恢复石墨的电学性质而又防止团聚成为氧化石墨还原法制备的关键。

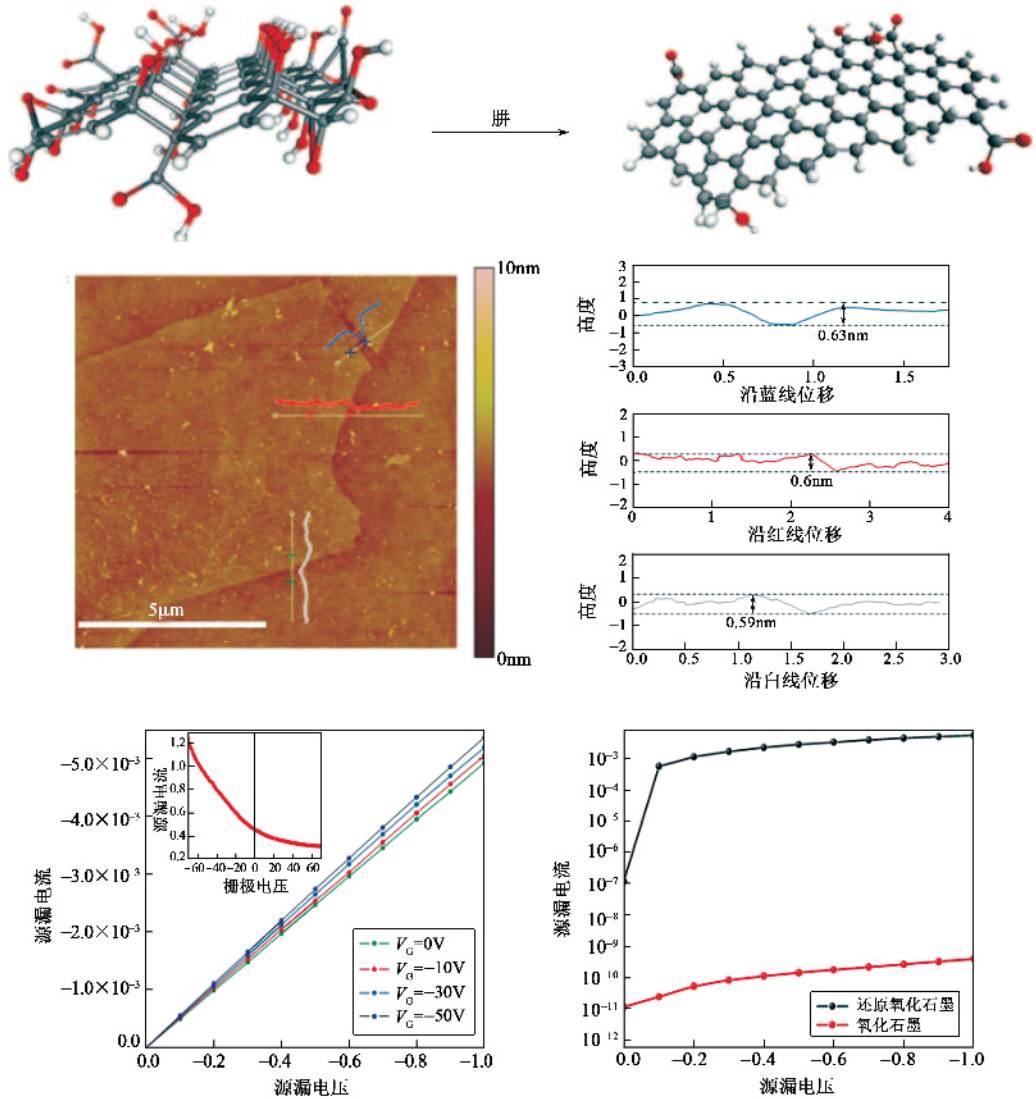


图3 上图: 肼还原氧化石墨制备石墨烯的过程示意图; 中图: 石墨烯的原子力显微镜图像, 石墨烯高度约为 0.6 nm; 下图: 场效应晶体管的源漏电压 - 源漏电流输出曲线, 在大气环境中, 栅极电压从 0V 增加到 -5V, 电导增加; 氧化石墨还原后, 电阻降低八个数量级

为了防止 Graphene 团聚, Ruoff 组<sup>[27]</sup>在聚苯乙烯磺酸钠的溶液中剥离、还原氧化石墨得到了聚合物包覆 Graphene. 这种 Graphene 可以溶于水中, 溶液具有极高的稳定性, 放置一年也不发生团聚. 然而聚合物分散剂的引入, 限制了 Graphene 在很多方面的应用. Samulski 组<sup>[28]</sup>和 Tour 组<sup>[29]</sup>利用重氮盐反应, 在 Graphene 上引入不同的芳基功能化基团, 增加 Graphene 的溶解性, 降低 Graphene 的团聚, 得到了高浓度的 Graphene 溶液. 这种功能化的 Graphene 在复合材料领域具有很高的应用前景. Chhowalla 等<sup>[30]</sup>首先将氧化石墨制成薄膜, 而后进行肼 ( $\text{NH}_2 - \text{NH}_2$ ) 蒸汽还原和热处理, 得到了柔性透明导电薄膜. 这种制备过程克服了 Graphene 水溶液团聚难以

加工的缺点, 实现了薄膜电阻 6 个数量级的调控, 最低薄膜电阻可以达到  $43 \text{ k}\Omega \square^{-1}$ . Li 等<sup>[31]</sup>在研究氧化石墨表面电荷的基础上, 发现了氧化石墨稳定存在的静电排斥作用, 并将这个理论应用到 Graphene 上, 得到了浓度达到  $0.5 \text{ mg/ml}$  的分散液, 由于不需要外加稳定剂, 方便了 Graphene 的应用. Fan 等<sup>[32]</sup>通过强碱对氧化石墨进行热还原, 获得了稳定的 Graphene 分散液, 虽然机理还不清楚, 但在 Graphene 的工业制备方面迈出了重要一步.

最近, Kaner 组<sup>[33]</sup>报道了一种大量制备 Graphene 的方法. 他们将氧化石墨分散到纯肼 ( $\text{NH}_2 - \text{NH}_2$ ) 中, 由于氧化石墨和肼 ( $\text{NH}_2 - \text{NH}_2$ ) 的相互作用, 得到了稳定性极高的肼基 Graphene (HG) 分散

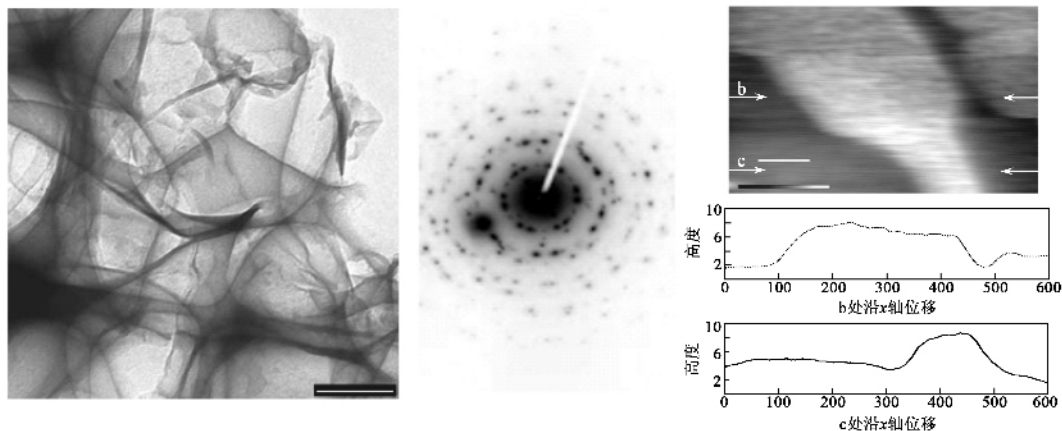


图4 左图:石墨烯的透射电子显微镜图像,石墨烯具有片状交叠结构;中图:石墨烯的电子衍射图像;右图:石墨烯的原子力显微镜图像,石墨烯的高度为 $4 \pm 1 \text{ \AA}$

液(图3)。这种HG分散液可以沉积到各种基底上,控制浓度,可以得到具有理想形貌的Graphene薄膜。并且HG复合物可以进行干燥,并能再次溶于二甲基亚砷、N,N-二甲基甲酰胺等有机溶剂中,与其他方法相比,具有较高的优越性。作者利用这种方法得到了大量的Graphene,并且获得了迄今为止尺寸最大的Graphene( $20 \times 40 \mu\text{m}$ )。原子力显微镜(AFM)测试表明:单层Graphene的高度为 $0.6 \text{ nm}$ ,由于含氧基团未能完全除去,与单层Graphene的理论高度存在约 $0.3 \text{ nm}$ 的偏差。大尺寸的Graphene便利了器件的制备,利用传统的光刻技术组装多个场效应晶体管,进一步研究Graphene的性能。研究结果表明:在 $-60 \sim 0 \text{ V}$ 范围内,Graphene为p型,在沟道长度 $L$ 为 $7 \mu\text{m}$ ,源漏电压 $V_{\text{SD}}$ 为 $-1 \text{ V}$ 时,源漏电流 $I_{\text{SD}} > 5 \text{ mA}$ ,高于文献报道的氧化石墨还原法得到的Graphene的数值( $L = 7 \mu\text{m}$ ,  $V_{\text{SD}} = -5 \text{ V}$ 时  $I_{\text{SD}} = 25 \mu\text{A}$ ),与机械剥离法得到的Graphene接近( $L = 5 \mu\text{m}$ ,  $V_{\text{SD}} = 10 \text{ mV}$ 时  $I_{\text{SD}} = 100 \mu\text{A}$ ),说明得到的Graphene具有较高的品质。

这种制备Graphene的方法主要包括了三个过程:氧化、剥离和还原;反应条件温和,易于控制,适合Graphene的大量制备,并且在后续加工等方面具有较强的优势。然而,由于氧化造成的缺陷,在还原时很难完全恢复,因此如何控制反应条件和选择合适的还原剂,最大程度降低氧化造成的缺陷,恢复Graphene的共轭结构是这种方法的发展趋势。

#### 2.4 溶剂热法

溶剂热法是在水热法的基础上发展起来的一种新的材料制备方法。在这种方法中,将反应物按一定

比例加入溶剂,利用溶剂在高于临界温度和临界压力下,能够溶解绝大多数物质的性质,可以使常规条件下不能发生的反应在高压釜中能够以较低的温度进行,或加速进行。这种方法已经被广泛用于合成碳纳米材料:例如金刚石<sup>[34]</sup>、碳纳米管<sup>[35,38]</sup>、碳纳米杆<sup>[36]</sup>、碳纳米带<sup>[38]</sup>以及空心碳纳米球<sup>[39,40]</sup>。2004年Kuang等<sup>[41]</sup>通过这种方法,在 $60 \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ 低温条件下,以四氯化碳为碳源,碱金属钾为还原剂,合成了卷曲状的Graphene,透射电子显微镜测试Graphene的厚度为 $3 \sim 8 \text{ nm}$ ,比表面积测试Graphene的比表面积高达 $97.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,是天然石墨的10倍。2008年Shen等<sup>[42]</sup>利用二茂铁和二硫化碳的溶剂热反应,合成了具有花状结构的Graphene,这种卷曲状的Graphene在复合材料方面具有很高的应用前景。

最近,Stride小组<sup>[43]</sup>以实验室常规试剂乙醇和金属钠为反应物,以自下而上的反应模式,在较低的温度下,制备了产量达到克量级的Graphene,并通过透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)、拉曼光谱(Raman)以及原子力显微镜(AFM)等对材料的结构和形貌进行研究。图4左是Graphene的透射电子显微镜(TEM)图像,从图像可以看出,Graphene具有远程折叠的结构形态,侧面尺寸达到微米数量级;电子衍射(ED)证明Graphene为晶态结构,弥散的衍射点和一致的衍射强度说明样品是自支撑薄膜,其方向并不完全垂直于入射光束;用原子力显微镜(AFM)对样品高度进行测试,表明薄片表面和基底的阶梯高度为 $0.4 \pm 0.1 \text{ nm}$ ,是单层Graphene。另外,这种方法获得的Graphene电导率为 $0.05 \text{ Sm}^{-1}$ ,高于木炭的电导率( $1 \times 10^{-7} \text{ Sm}^{-1}$ ),低于石墨的电导率( $3 \times 10^4 \text{ Sm}^{-1}$ ),说明这种Graphene具



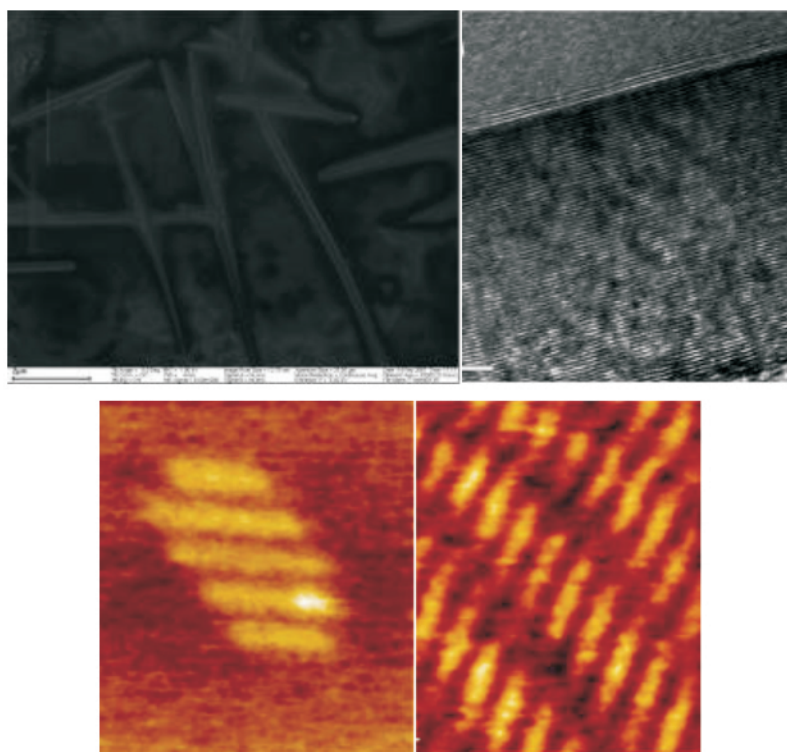
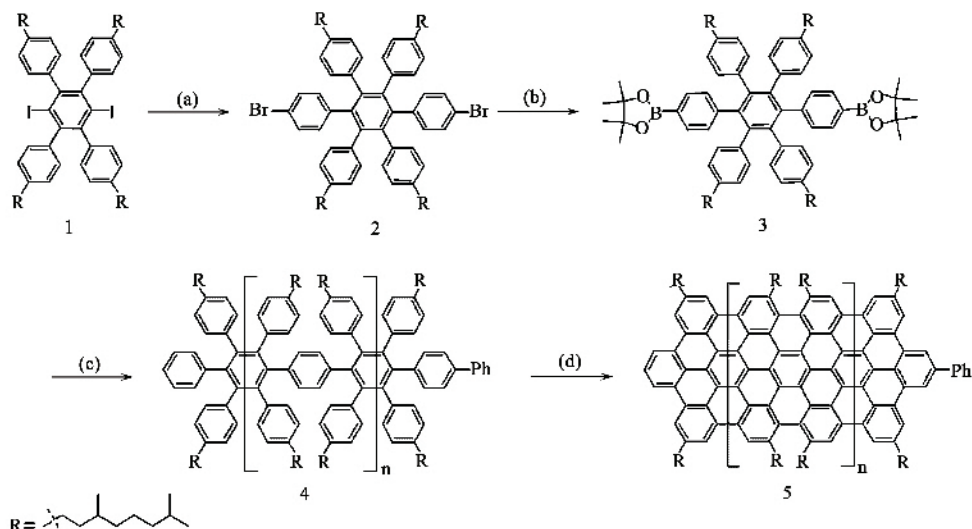


图5 上图:石墨烯纳米带的合成过程示意图,化合物1:4-二碘-2,3,5,6-四苯基苯衍生物,化合物2:六苯基苯衍生物,化合物3:二硼酸脂衍生物,化合物4:聚苯衍生物,化合物5:石墨烯纳米带,反应条件(a)4-溴苯硼酸,四(三苯基磷)钼,甲基三辛基氯化铵,碳酸钾,甲苯,80℃,24h,93%;(b)i)正丁基锂,四氢呋喃,-78℃,1h,ii)2-异丙氧基-4,4',5,5'-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷,2h,82%;(c)化合物1,四(三苯基磷)钼,甲基三辛基氯化铵,碳酸钾,甲苯/水,搅拌,72h,75%;(d)三氯化铁,二氯甲烷/硝基甲烷,25℃,48h,65%;中图:石墨烯纳米带的扫描电子显微镜图像,石墨烯纳米带易于结晶成固体,具有层状结构;下图:石墨烯纳米带在液固界面上的扫描隧道显微镜图像,石墨烯纳米带自组装成高度有序的单层二维晶体

有多接触界面,而不是碳的无定形产物.通过进一步实验,他们认为溶剂热反应过程中,反应物之间发生微妙的相互作用,控制反应条件,获得具有亚稳态的乙醇富集 Graphene 前驱体是获得高质量 Graphene 的重要条件.

溶剂热法具有过程相对简单,容易控制,反应温度低,不需要催化剂,产率高等优点.因此,在增强复合材料、电子器件、电池、传感器以及催化剂载体等方面具有广阔的应用前景.由于这是一种新的制备 Graphene 方法,发展时间较短,不管是理论研究,还

是样品制备等方面都需要进一步的研究,因此具有极大的发展空间。

## 2.5 芳香偶联法

芳香偶联法以具有芳香特性的小分子为起始原料,通过严格的分子设计和精确的合成条件,合成具有一定尺寸和结构的 Graphene 的方法,因而在 Graphene 的可控制备方面,是一种重要的方法。早在 20 世纪上半叶,Clar 等<sup>[44]</sup>对 Graphene 的小分子单元——多环芳烃(PAHs)的合成进行了报道。而后,PAHs 成为人们的研究热点,先后出现了多种合成方法,如 Kovacic 等<sup>[45]</sup>的 Lewis 酸-氧化剂催化分子内脱氢反应;Halleux 等<sup>[46]</sup>的熔融  $\text{AlCl}_3/\text{NaCl}$  催化环化脱氢和  $\text{Zn}/\text{ZnCl}_2$  催化环化脱氢反应;Schmidt 等<sup>[47]</sup>的  $\text{AlCl}_3/\text{NaCl}$  环化后催化芳香化反应以及后来发展的  $\text{CuCl}_2 - \text{AlCl}_3$ 、 $\text{Cu}(\text{OTf})_2 - \text{AlCl}_3$  和  $\text{FeCl}_3/\text{CH}_3\text{NO}_3$  等<sup>[48]</sup>催化环化反应。合成方法的改进也带来了分子结构的发展,分子尺寸不断增大,由最初具有 42 个碳原子的  $\text{HBC}^{[44]}$ ,发展到碳原子数为 150、222 等的盘状分子<sup>[49,50]</sup>和碳原子数为 474 的螺旋状分子<sup>[51]</sup>。

近年来,进一步增加碳原子数,合成具有可控二维结构的 Graphene 越来越引起人们的重视。Klaus Mullen 组<sup>[52]</sup>在带状 Graphene 的合成方面做了大量的研究工作,通过典型的 Diels - Alder 环加成、 $\text{FeCl}_3$  或  $\text{Cu}(\text{OTf})_2 - \text{AlCl}_3$  催化氧化环化脱氢等多步反应,他们合成了碳原子数为 60、78、114 以及碳原子数上千的 Graphene 纳米带。固态紫外 - 可见光谱(UV - Vis)测试 Graphene 纳米带的吸收范围覆盖整个可见光区,最大峰值在 800nm 处,说明这种 Graphene 具有高度共轭的框架结构,由于具有极高的纵横比,其吸收波长较盘状多环芳烃  $\text{C}_{222}\text{H}_{42}$  发生了红移。拉曼光谱(Raman)测试 Graphene 纳米带在 1603 和  $1322\text{cm}^{-1}$  处出现 D 和 G 吸收带,与  $\text{C}_{222}\text{H}_{42}$  的拉曼光谱一致。然而由于合成的 Graphene 纳米带具有高度规整的结构形态,分子间易于堆砌,形成类似石墨的黑色不溶粉末。2007 年他们组<sup>[53]</sup>又通过改变合成工艺(图 5),在 Graphene 纳米带上引入烷基链,降低分子间的聚集,合成了可以溶于四氢呋喃(THF)、二氯甲烷( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )等有机溶剂的 Graphene 纳米带衍生物;数均分子量为  $M_n = 1.09 \times 10^4 \text{g/mol}$ ,重均分子量为  $M_w = 1.25 \times 10^4 \text{g/mol}$ ,分布指数为  $D = 1.2$ 。UV 光谱测试这种 Graphene 纳米带在 485nm 处具有较强的吸收带,较前驱聚合物发生了

200nm 的红移,说明通过  $\text{FeCl}_3$  催化分子内氧化环化脱氢反应,分子内形成了高度共轭的结构。图 5(中图)是 Graphene 纳米带的透射电子显微镜(TEM)图像。由于 Graphene 单元的有序堆积,形成了一维纳米材料,直径为 100nm,长度超过  $5\mu\text{m}$ ,层间距为  $3.4\text{\AA}$ ,符合石墨的  $\pi - \pi$  堆砌的层间距。用扫描隧道显微镜(STM)对 Graphene 纳米带溶液和高定向热解石墨的液 - 固界面进行观测;Graphene 纳米带自组装成高度有序的单层二维晶体,带状 Graphene 相互平行,尺寸在 8—12nm,带间距为 2.9 nm。

这种方法制备 Graphene 的优点是可以通过分子设计,进而实现对 Graphene 分子结构和性能的精确控制。但由于合成步骤多,产率低等缺点影响了它的应用价值。不过规整的分子结构可以自组装成具有一定结构的二维 Graphene 纳米晶体,在半导体行业中具有广泛的应用前景。目前这种方法的研究重点主要集中在如何控制条件增大 Graphene 尺寸,防止 Graphene 聚集以及提高 Graphene 产量等方面。

## 3 展望

虽然 Graphene 被发现只有短短几年,然而独特的物理结构和优异的力学、电学性能使其在纳米电子学、微电子学、复合材料以及储能材料等领域具有广泛的应用前景,成为科学界研究的前沿和热点。随着研究的不断深入,取得了丰硕的研究成果,人们对 Graphene 的发展也充满信心。然而,这对于新兴材料的认识只是冰山一角,要实现 Graphene 的实际应用,还需要包括材料、物理、电子、化学等领域众多专家的关注与合作。如何用简单方法获得大尺寸高品质的样品是 Graphene 发展和应用的最大障碍。到目前为止,在 Graphene 制备上已经出现了多种方法,质量也在不断提高;一旦其制备技术取得突破进展以及应用获得深入开发,必将带动整个纳米技术的发展。相信在不久的将来,随着人们对 Graphene 性能的进一步研究和制备手段的不断提高,Graphene 必将在微电子学、纳米电子学等诸多领域大放光彩。

### 参考文献

- [1] Geim A K, Novoselov K S. Nature, 2007, 6: 183
- [2] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V *et al.* Science, 2004, 306: 666
- [3] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V *et al.* Nature, 2005, 438: 197
- [4] Zhang Y, Tan Y, Stormer H *et al.* Nature, 2005, 438: 201

- [ 5 ] Stankovich S , Dikin D A , Dommett G H B *et al.* Nature , 2006 , 442 :282
- [ 6 ] Ruoff R. Nature , 2008 , 3 :10
- [ 7 ] Berger C , Song Z , Li X *et al.* Science , 2006 , 312 :1191
- [ 8 ] Dresselhaus M S , Dresselhaus G. Adv. Phys. , 1981 , 30 :139
- [ 9 ] Chen G , Wu D , Weng W , Wu C. Carbon , 2003 , 41 :579
- [ 10 ] Chakraborty S , Chattopadhyay J , Guo W *et al.* Angew. Chem. Int. Ed. , 2007 , 46 :4486
- [ 11 ] Li X , Zhang G , Bai X *et al.* Nat. Nanotech. , 2008 , 3 :538
- [ 12 ] Valles C , Drummond C , Saadaoui H *et al.* J. Am. Chem. Soc. , 2008 , 130 :15802
- [ 13 ] Hernandez Y , Nicolosi V , Lotya M *et al.* Nat. Nanotech. , 2008 , 3 :563
- [ 14 ] Zacharia R , Ulbricht H , Hertel T. Phys. Rev. B , 2004 , 69 :155406
- [ 15 ] Schniepp H C , Li J L , MicAllister M J *et al.* J. Phys. Chem. B , 2006 , 110 :8535
- [ 16 ] Stankovich S , Dikin D A , Piner R D *et al.* Carbon , 2007 , 45 :1558
- [ 17 ] Gilje S , Han S , Wang M *et al.* Nano. Lett. , 2007 , 7 :3394
- [ 18 ] Navarro C G , Weitz R T , Bittner A M *et al.* Nano. Lett. , 2007 , 7 :3499
- [ 19 ] Niyogi S , Bekyarova E , Itkis M E *et al.* J. Am. Chem. Soc. , 2006 , 128 :7720
- [ 20 ] Wang G , Yang J , Park J *et al.* Phys. Chem. C , 2008 , 112 :8192
- [ 21 ] Wang X , Zhi L , Mllen K. Nano. Lett. , 2008 , 8 :323
- [ 22 ] Ierf A , He H , Forster M *et al.* Phys. Chem. , 1998 , 102 :4477
- [ 23 ] Szab T , Berkesi O , Forg P. Chem. Mater. , 2006 , 18 :2740
- [ 24 ] Brodie B C. Ann. Chim. Phys. , 1860 , 59 :466
- [ 25 ] Hummers W , Off eman R E. J. Am. Chem. Soc. , 1958 , 80 :1339
- [ 26 ] Staudenmaier L. Ber. Dtsch. Chem. Ges. , 1898 , 31 :1481
- [ 27 ] Stankovich S , Piner R D , Chen X *et al.* J. Mater. Chem. , 2006 , 16 :155
- [ 28 ] Si Y , Samulski E T. Nano. Lett. , 2008 , 8 :1679
- [ 29 ] Lomeda J R , Doyle C D , Kosynkin D V *et al.* J. Am. Chem. Soc. , 2008 , 130 :16201
- [ 30 ] Eda G , Fanchini G , Chhowalla M. Nat. Nanotech. , 2008 , 3 :270
- [ 31 ] Li D , Muller M B , Gilje S *et al.* Nat. Nanotech. , 2008 , 3 :101
- [ 32 ] Fan X , Peng W , Li Y *et al.* Adv. Mater. , 2008 , 20 :4490
- [ 33 ] Tung V C , Allen M J , Yang Y *et al.* Nat. Nanotech. , 2009 , 4 :25
- [ 34 ] Li Y D , Qian Y T , Liao H W *et al.* Science , 1998 , 281 :246
- [ 35 ] Jiang Y , Wu Y , Zhang S Y *et al.* J. Am. Chem. Soc. , 2000 , 122 :12383
- [ 36 ] Wang X J , Lu J , Xie Y *et al.* J. Phys. Chem. B , 2002 , 106 :933
- [ 37 ] Liu J W , Shao M W , Chen X Y. J. Am. Chem. Soc. , 2003 , 125 :8088
- [ 38 ] Liu J W , Shao M W , Tang Q *et al.* J. Phys. Chem. B , 2003 , 107 :6329
- [ 39 ] Xiong Y J , Xie Y , Li Z Q *et al.* Chem. Comm. , 2003 , 7 :904
- [ 40 ] Hu G , Ma D , Cheng M *et al.* Chem. Comm. , 2002 , 17 :1948
- [ 41 ] Kuang Q , Xie S Y , Jiang Z Y *et al.* Carbon , 2004 , 42 :1737
- [ 42 ] Shen J M , Feng Y T. J. Phys. Chem. C , 2008 , 112 :13114
- [ 43 ] Choucair M , Thordarson P , Stride J A. Nat. Nanotech. , 2009 , 4 :30
- [ 44 ] Clar E , Ironside C T , Zander J. Chem. Soc. , 1959 , 142
- [ 45 ] Kovacic P , Jones M B. Chem. Rev. , 1987 , 87 :357
- [ 46 ] Halleux A , Martin R H , King G S D. Helv. Chim. Acta. , 1958 , 41 :1177
- [ 47 ] Hendel W , Khan Z H , Schmidt W. Tetrahedron , 1986 , 42 :1127
- [ 48 ] Muller M , Kubel C , Mullen K. Chem. Eur. J. , 1998 , 4 :2099
- [ 49 ] Wu J , Tomovi E , Enkelmann V *et al.* Org. Chem. , 2004 , 69 :5179
- [ 50 ] Simpson C D , Brand J D , Berresheim A J *et al.* 2000 , 8 :1424
- [ 51 ] Simpson C D , Mattersteig G , Martin K *et al.* J. Am. Chem. Soc. , 2004 , 126 :3139
- [ 52 ] Wu J , Chergel L , Watson M D *et al.* Macromolecules , 2003 , 36 :7082
- [ 53 ] Yang X Y , Dou X , Rouhanipour A *et al.* J. Am. Chem. Soc. , 2008 , 130 :4216

## · 物理新闻和动态 ·

### 一种新的再生能源

美国 Michigan 大学的工程师 M. Bernitsas 发明了一种新的再生能源装置。他称这种装置为 VIVACE。它是利用海洋或河流中缓慢流动的水流来产生电能。通常水流发电要求水的流速必须达到每小时 8—10km。而一般河流中水的流速约为每小时 3km 左右。现在 VIVACE 装置却能在水流为每小时 3km 的状态下，利用旋涡带出振动，从而实现了在缓慢流速下的发电。

VIVACE 装置是在一个箱体内存用两根弹簧悬挂着一个铝制圆筒，圆筒长 91cm，直径为 12.5cm。整个箱体安装在 Michigan 大学的再生能源实验室内。实验时让流过圆筒的水保持其流速为每小时 2km。铝筒在水流的冲撞下发生移转，但并不能直接产生电能。而只是在铝筒边产生一个涡流。这个动作类似于鱼在水中的游动，鱼在水中向前游动时，并不是依靠它们肌肉的趋动，而是利用它们身体的弯曲使水中的旋涡在其身体的一边，再伸直身体时就让涡流将其推向前方。所以 VIVACE 在水流中保持在一个固定的位置上。这样在水流的推拉作用下发生振动，这种振动导致了电能的产生。M. Bernitsas 博士指出，过去在工程上经常是要阻尼这种振动，因为不论是由于水流或是空气流动所产生的这种振动都会带来事故性的破坏作用，例如 1940 年发生的美国 Tacoma Narrows 桥的事故。M. Bernitsas 博士在将近 4 年的研究中逐渐地明白，如果加大这种振动也许可以获取一种新的能源。因此他与他的同事们在各种科学杂志上寻找有关这方面的专利，但遗憾的是至今却无人在这方面有所建树。

现在 VIVACE 技术已经获得应用，研究组在 Detroit 河上安置了一台 3 kW 的装置，如果增多悬挂铝筒的数目并适当配置它们的位置就能组装成更大功率的发电机组，初步估算，可以建成 50kW、500kW 直到 100MW 的发电站。要知道地球上缓慢流动的水资源是极其丰富的，而且它与用高速流动的水力发电不同，它的优点是不破坏生态环境，又不影响海洋与河流中的生物的生存。同时它比风力发电、太阳能发电的成本要低很多。所以许多专家认为这种缓慢水流下的发电技术是具有很大潜力的再生新能源。目前已有公司准备将这项专利技术进行开发并商品化。

(云中客 摘自 physicsworld.com , 28 November 2008 )