

石墨烯纳米复合材料 电化学生物传感器

左国防 编著



科学出版社

石墨烯纳米复合材料 电化学生物传感器

左国防 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书系统性地对石墨烯这一新型二维碳纳米材料的结构、性质、制备、功能化,以及石墨烯复合材料电化学生物传感器的研究与应用进行了全面阐述,主要内容包括石墨烯概述,石墨烯的功能化方法,不同功能化石墨烯纳米复合材料电化学生物传感器、三维石墨烯及其电化学生物传感器、酶促和非酶石墨烯复合材料电化学生物传感器,自组装膜与石墨烯相互作用,石墨烯及其相关材料在其他分析领域的应用,石墨烯基微电极及“超越石墨烯”二维结构材料在电化学生物传感器中的应用。这些内容来源于作者多年来研究石墨烯纳米复合材料电化学生物传感器的经验与成果,并吸收了国内外最新的有关文献和近年来该领域发展的新成就,注重新材料与生物传感器的交叉结合,拓展了电化学生物传感器的研究领域。

本书适合电化学分析工作者阅读,可供生物化学、生命科学、环境科学及材料科学等相关领域的工作者参考,也可作为高等院校分析化学专业高年级本科生和研究生的教材。

图书在版编目(CIP)数据

石墨烯纳米复合材料电化学生物传感器 / 左国防编著. —北京: 科学出版社, 2020.3

ISBN 978-7-03-064557-9

I. ①石… II. ①左… III. ①石墨—纳米材料—复合材料—生物化学—生物传感器 IV. ①TB383 ②TP212.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2020) 第 035342 号

责任编辑: 刘 冉 / 责任校对: 郭瑞芝

责任印制: 吴兆东 / 封面设计: 北京图阅盛世

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京中石油彩色印刷有限责任公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2020 年 3 月第 一 版 开本: 720 × 1000 B5

2020 年 3 月第一次印刷 印张: 16 1/2

字数: 330 000

定价: 108.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

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。经过十余年的发展,石墨烯及其衍生物相关领域的研究方兴未艾,仍然是新材料领域的研究和应用热点。

石墨烯独特的二维晶体结构,赋予其许多独特的本征性质,如快速的电子输运性能、高热导率、超高的机械强度、良好的生物相容性和超大的比表面积等,使其在材料学、电子学、物理学、化学以及能源和生物医学等众多领域具有广阔的应用前景。

石墨烯的功能化为石墨烯化学和物理性质的精细调控提供了可能。石墨烯与纳米尺寸的无机材料、金属氧化物、有机化合物、半导体、导电聚合物的结合,以及通过杂原子掺杂等,增加了石墨烯纳米复合材料的空间分散,抑制了石墨烯的聚集,显著提高了石墨烯基复合材料的电催化活性。功能化石墨烯作为非常有应用前景的电极材料,显示出稳定性好、过电位低、电势窗宽、残余电流小、电催化活性好等优点,可设计高性能的电化学传感器和生物传感器。

本书为国家自然科学基金项目“基于自组装膜-石墨烯电化学界面信号检测及生物传感系统研究”(21465021)阶段性成果,系统性地对石墨烯这一新型二维碳纳米材料的结构、性质、制备、功能化,以及石墨烯基复合材料为基础的电化学生物传感器的研究与应用进行了全面阐述,包括十一章内容。第一章对石墨烯这一新型二维碳纳米材料的类型、制备方法和本征性质进行了概述;第二章全面探讨了石墨烯的功能化方法;第三章到第六章对不同材料功能化石墨烯在电化学生物传感器中的最新研究与应用进行了系统性论述;第七章和第八章梳理了酶促和非酶石墨烯基复合材料电化学生物传感器的最新研究成果,对功能化石墨烯在第三代电化学生物传感器中的应用前景进行了展望;第九章在自组装膜和石墨烯结构及性质特点的基础上,将二者有机结合,对自组装膜/石墨烯在电化学生物传感、界面电化学性质调谐、微纳电子器件等领域进行了理论、实验和应用探索,并以自组装单分子膜为基础,探讨了从自组装膜到二维碳纳米薄膜制备的新途径,为大规模制备具有可调谐性能的石墨烯开辟了一条新的分子路线;第十章概述了具有更强选择性和渗透性的石墨烯基新型多孔膜材料,以及石墨烯及其相关材料在临床医学、环境、食品安全、重金属离子检测等分析领域中的应用;第十一章讨论了灵敏性高、响应速度快、样品用量少、操作简便的石墨烯基微电极生物传感器,并进一步拓展石墨烯基纳米材料,对“超越石墨烯”二维纳米结构材料在电

化学生物传感领域中的应用进行了深刻分析。

在本书编写过程中，作者参考了相关研究领域大量国内外文献资料，多为近几年国际学术刊物上公开发表的有一定影响的论著，分列在各章中，以供读者进一步查阅。科学出版社刘冉编辑在本书出版中给予了帮助和支持，作者承担的国家自然科学基金项目(21465021)、甘肃省化学重点学科建设项目、天水师范学院科研管理处对本书出版提供了经费支持，在此一并表示深切的谢意。

石墨烯及其相关材料从发现到现在，尽管仅仅十余年的时间，但其发展速度是其他材料难以比拟的。本书从构思到成书，历经近四年，在这期间，石墨烯及其相关材料的研究与应用日新月异，尽管作者努力将相关领域最新研究成果进行梳理，但受制于研究和关注领域，以及水平所限，不足之处在所难免，敬请读者不吝指正，深表感谢。

左国防

2020年1月

目 录

前言

第一章 石墨烯：具有非凡应用前景的纳米材料	1
第一节 石墨烯概述	1
第二节 石墨烯的主要类型	2
一、氧化石墨烯（GO）	3
二、还原氧化石墨烯（RGO）	3
第三节 石墨烯的制备方法	3
一、“自上而下”法	3
二、“自下而上”法	8
第四节 石墨烯的特性	13
一、光学特性	13
二、电学特性	14
三、热学特性	14
四、力学特性	14
参考文献	15
第二章 石墨烯的功能化	18
第一节 纳米材料石墨烯功能化	18
一、碳纳米材料石墨烯功能化	18
二、金属纳米粒子石墨烯功能化	19
三、金属氧化物纳米粒子石墨烯功能化	21
四、磁性纳米粒子石墨烯功能化	22
五、金属硫化物纳米粒子石墨烯功能化	23
第二节 有机分子石墨烯功能化	24
一、氨基酸分子石墨烯功能化	24
二、表面活性剂分子石墨烯功能化	24
三、有机染料分子石墨烯功能化	25
四、离子液体石墨烯功能化	25
五、大环化合物石墨烯功能化	26
六、金属有机化合物石墨烯功能化	27
七、其他含芳环有机化合物石墨烯功能化	28
第三节 聚合物石墨烯功能化	29

参考文献	116
第七章 基于生物活性酶的石墨烯电化学生物传感器	122
第一节 石墨烯电化学生物传感器概述	122
一、电化学生物传感器	122
二、石墨烯电化学生物传感器的特点	123
三、石墨烯电化学生物传感应用	124
第二节 酶的石墨烯固定化	124
一、物理吸附法	124
二、化学键合法	126
三、包埋法	126
第三节 酶促石墨烯电化学生物传感器	127
一、石墨烯/酶的直接电化学	127
二、酶促石墨烯电化学生物传感器	128
第四节 功能化石墨烯在第三代电化学生物传感器中的应用	139
一、第三代电化学生物传感器概述	139
二、功能化石墨烯在第三代电化学生物传感器中的应用	140
参考文献	146
第八章 非酶石墨烯电化学生物传感器	150
第一节 非酶石墨烯电化学生物传感器的分类	150
一、非酶石墨烯葡萄糖生物传感器	150
二、非酶石墨烯过氧化氢 (H_2O_2) 生物传感器	152
三、非酶石墨烯胆固醇生物传感器	156
四、非酶石墨烯免疫传感器	157
第二节 几种重要生物物质检测的石墨烯传感应用研究	158
一、石墨烯 NADH 生物传感器	158
二、石墨烯 DNA 生物传感器	160
三、石墨烯多巴胺、抗坏血酸、尿酸生物传感器	165
四、石墨烯有机农药生物传感器	168
五、石墨烯真菌毒素生物传感器	170
参考文献	172
第九章 自组装膜与石墨烯相互作用	175
第一节 自组装膜与石墨烯	175
第二节 自组装单分子膜调谐石墨烯的电性能	176
一、石墨烯在自组装膜上	176
二、自组装膜在石墨烯表面	178

第三节 自组装膜/石墨烯界面修饰及其电子传递性质研究	181
一、自组装膜/石墨烯在界面电化学信号检测中的研究与应用	181
二、自组装膜/石墨烯在 GFETs 中的研究与应用	183
三、自组装膜/石墨烯在其他电子领域的研究与应用	185
四、自组装膜/石墨烯界面性质研究与应用前景	186
第四节 二维碳纳米薄膜制备的新途径——从自组装膜到石墨烯	186
一、电子诱导交联的分子机制	188
二、分子水平上调谐 CNMs 的性质	191
参考文献	196
第十章 石墨烯及其相关材料在其他分析领域的应用	200
第一节 石墨烯及其相关材料在临床医学、环境及食品安全领域的应用	201
一、氧化石墨烯 (GO)	201
二、还原氧化石墨烯 (RGO)	203
第二节 石墨烯基膜材料	206
一、原子级多孔石墨烯膜	207
二、氧化石墨烯膜	211
第三节 石墨烯基相关材料在重金属离子检测中的应用	215
一、基于石墨烯基纳米材料重金属离子检测的电导传感器	216
二、基于石墨烯基纳米材料重金属离子检测的荧光传感器	219
三、基于石墨烯基纳米材料重金属离子检测的比色传感器	220
四、基于石墨烯基纳米材料重金属离子检测的其他传感器	221
第四节 基于超分子相互作用的酞菁/碳基纳米复合材料	222
一、Pc/C ₆₀ 光电功能系统的构建及其性质研究	223
二、Pc/SWCNTs 杂化 D-A 材料的构建及其光电性质研究	225
三、Pc/石墨烯纳米复合材料的制备及其光电性质研究	228
参考文献	230
第十一章 石墨烯基微电极及“超越石墨烯”在电化学生物传感器的应用	235
第一节 基于石墨烯基微电极的电化学生物传感器	235
一、石墨烯基微电极的制备	235
二、石墨烯基微电极在电化学生物传感中的应用	237
第二节 “超越石墨烯”二维结构材料在电化学生物传感器中的应用	241
一、生物传感器新材料的发展趋势	243
二、二维非石墨烯纳米结构材料在生物传感器中的应用	243
参考文献	251

第一章 石墨烯：具有非凡应用前景的纳米材料

2004年，英国曼彻斯特大学物理学家 Andre Geim 和 Kostya Novoselov 使用了一种被称为机械微应力技术的简单方法发现了石墨烯，他们因此共同获得了2010年诺贝尔物理学奖^[1]。这种简单方法制备出来的物质——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。事实证明，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^[2,3]（图 1-1），正是这些褶皱才使得石墨烯能够稳定存在。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/器件应用的新纪元。经过十余年的发展，石墨烯及其衍生物依然是新材料领域的研究和应用热点。

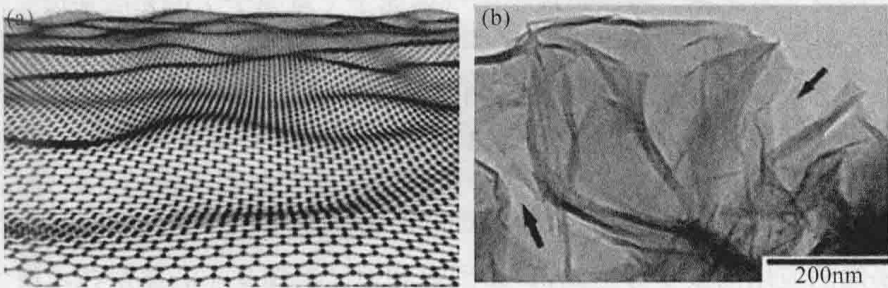


图 1-1 (a) 石墨烯平面模型^[2]；(b) 石墨烯的透射电镜 (TEM) 图^[3]

第一节 石墨烯概述

石墨烯是单原子层的新材料，其厚度仅为 0.335 nm ^[4]，约为头发丝直径的二十万分之一。石墨烯具有良好的二维晶体结构，由六个碳原子形成了六边形晶格，通过 sp^2 杂化，在碳原子之间形成强共轭键的蜂窝状结构（图 1-2）。这种独特的稳定结构使石墨烯具有优良的机械强度和结构刚性^[5]。石墨烯的每个碳原子都有一个 p 轨道电子，它可以在晶体中自由运动，运动速度达到光速的 $1/300$ ，从而使石墨烯具有良好的导电性能^[6]。石墨烯的电导率与电子能带结构密切相关。由于只有一层原子，所以电子的运动被限制在一个平面上，这比一般导体中电子的运动速度要快得多。

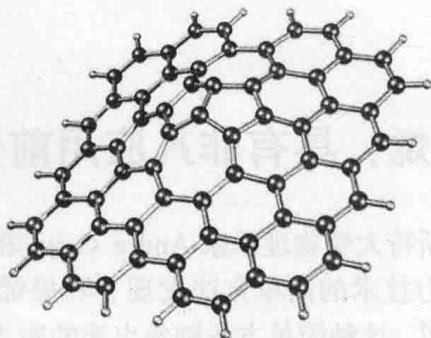


图 1-2 单层石墨烯结构示意图

石墨烯韧性和弹性好,其强度比钢的断裂强度高 200 倍,可以为汽车、飞机和卫星等工业制造行业提供一种薄、轻、强、硬的新材料。石墨烯电阻率仅在 $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 左右,是最小的电阻率材料。由于其电阻率低,电子迁移速率极快,所以未来可以取代硅,发展更薄、导电速率更快的超微电子器件。石墨烯几乎完全透明,而且非常致密,即使是最小的气体原子(氢原子)也无法穿透它。因此,它非常适合作为透明电子产品的原料,如透明触控显示器、电阻式触摸屏、发光板等。结合它的灵活性,也可以用来制作弯曲的屏幕^[7]。近几年,研究人员基于石墨烯开发了一种充电速率是普通电池 1000 倍的电池。此外,研究人员也发现石墨烯可以作为一种良好的质子传导膜。世界第一批石墨烯手机也已经发布,这开启了石墨烯应用新的工业时代。

石墨烯的应用前景十分广阔,许多国家和地区都建立了石墨烯技术研发中心,打造石墨烯产业集群,开展相关研发、生产、检验、金融服务等,促进了石墨烯的产业化和商业化。

第二节 石墨烯的主要类型

石墨烯和石墨烯衍生物适用于生物医学、能量存储或转换(电池、燃料电池、太阳能电池和超级电容器)领域,也适用于工业纳米复合材料、电化学传感器和光学器件等领域^[8,9]。石墨烯及其衍生物的应用领域随着合成工艺的改进正在不断快速发展。石墨烯及其衍生物的性质因合成路线和化学结构的不同而不同。与还原氧化石墨烯(RGO)相比,机械剥落的原始石墨烯片具有优越的力学和导电性能。研究表明,石墨烯具有双层电容结构,这是电极/电解质界面上的电荷或离子积累所致。未掺杂石墨烯被认为是零带隙半导体,具有良好的电子特性,如室温下载流子迁移率高达 $230000 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$,热导率为 $25000 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,机械强度为 1 tPa ,比表面积为 $1/42600 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[10,11]。从导电和绝缘体的视角,可以将石墨烯分为氧化石墨烯(GO)和还原氧化石墨烯(RGO)^[12]。本书介绍的石墨烯一般指的是 GO 和 RGO。

一、氧化石墨烯 (GO)

Dreyer 等将 GO 的结构描述为具有随机分布的芳香区域 (sp^2 杂化碳原子) 和含羟基、环氧基、羰基和羧基功能基团 (sp^3) 的单层二维纳米结构^[13]。由于含氧功能基团的存在, GO 是亲水性的, 可以在水介质中超声分散。另外, GO 在有机溶剂中的分散可以将表面和边缘的羟基和羧基转化为酰胺基团和氨基酸酯基团, 这种化学处理影响了剥落石墨烯的性质, 容易在有机溶剂中分散为单层石墨烯^[14]。GO 片在水和极性有机溶剂 (如二甲基甲酰胺、*N*-甲基吡咯烷酮、乙二醇和四氢呋喃) 中易形成不稳定的分散体, 倾向于通过 π - π 聚集, 形成多层石墨烯。

二、还原氧化石墨烯 (RGO)

与 GO 一样, RGO 也是一种二维单原子厚的材料, 但其表面存在缺陷和剩余的含氧基团 ($-OH$, $-COOH$ 等)。RGO 的结构和性能与机械剥落法获得的纯石墨烯的结构和性能相当。其片层间的二维纳米通道具有有序膜的特点, 可用于气体分离膜材料。另外, RGO 表面残留的含氧功能基团, 如羧基、羟基等, 具有亲水特性, 可以改善水的渗透。在 RGO 纳米片中, 由于含氧基团 ($-OH$, $-COOH$ 等) 的存在, C 和 O 原子比约为 $10:1\sim 5:1$ ^[8]。通过温和的还原方法, 产生的部分还原氧化石墨烯 (PRGO) 的结构和性质介于 GO 和 RGO 之间。

第三节 石墨烯的制备方法

目前, 石墨烯的制备方法主要包括“自上而下” (top-down) 和“自下而上” (bottom-up) 两种途径^[15]。其中“自上而下”法包括微机械剥离法、氧化还原法、液相剥离法、微波辅助化学法、碳纳米管切割法、电化学法和机械球磨法等; “自下而上”法主要包括化学气相沉积法、SiC 外延生长法、固态碳源催化法以及有机合成法等。

一、“自上而下”法

(一) 微机械剥离法

Geim 等^[16]使用了一种极为简单的“微机械剥离法”成功地从高定向热解石墨 (HOPG) 上剥离得到单层石墨烯。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基底上, HOPG 厚度逐步减小, 会有些很薄的片

层留在基底表面，其中包括单层石墨烯片；再将贴有石墨烯薄层的玻璃基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的作用下吸附于硅片表面。该方法采用机械力分离获得了已知最薄的二维材料，并因此获得“2010年诺贝尔物理学奖”。这种方法的优点是可以获得采用其他方法无法实现的极高品质石墨烯片（晶体缺陷少），其宽度能达到微米级，并且制备过程绿色无污染。缺点是制备过程烦琐，尺寸及层数难以控制，生产效率也较低。因此，微机械剥离法仅适用于实验室小规模制备，不能满足工业化大规模的生产要求。

(二) 氧化还原法

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，然后通过还原生成石墨烯的方法（图 1-3）。其一般步骤为：用无机强质子酸（如浓硫酸、发烟硝酸或它们的混合物）处理石墨，将强酸小分子插入石墨层间；加入强氧化剂（如 KMnO_4 、 KClO_4 等）将其氧化，削弱石墨层间作用力；超声处理，得到氧化石墨烯；加入还原剂（ NaBH_4 、水合肼、 KOH 、 NaOH 等），还原去除含氧官能团得到还原氧化石墨烯。

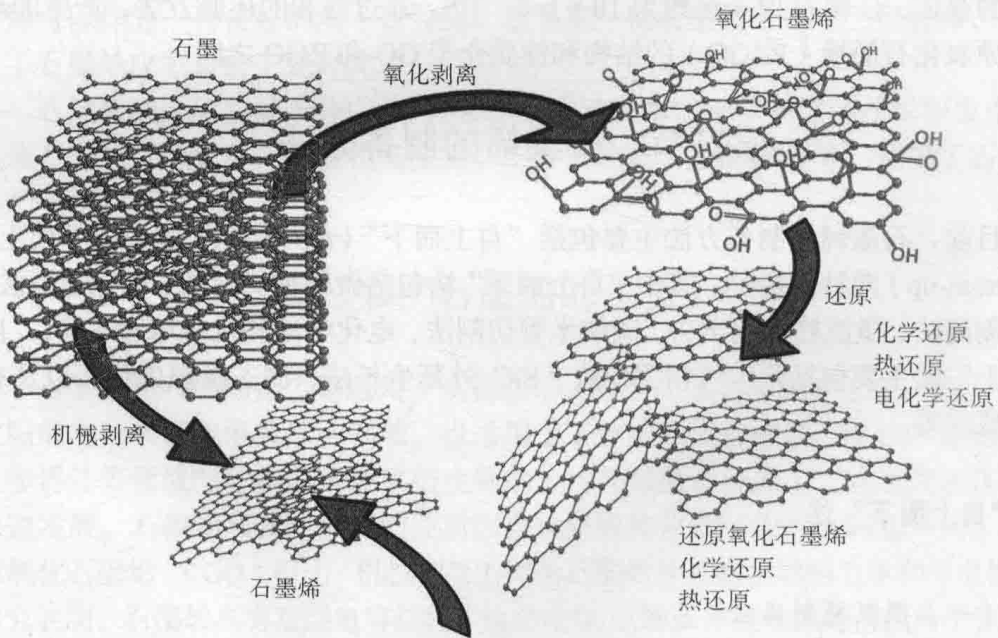


图 1-3 石墨烯和 RGO 制备的示意图^[17]

目前，氧化石墨烯的制备技术已经较为成熟，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

边缘含有大量的羟基、羧基等基团,层间含有环氧基、羟基和羧基等含氧基团,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,有利于其他分子/原子的插入。研究表明,氧化石墨表面和边缘大量的功能基团,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其表面由亲水性变成憎水性,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形成均匀的氧化石墨烯溶液。虽然氧化石墨烯及其衍生物都具有良好的溶解性,但是在石墨强氧化过程中 π 共轭结构易遭受破坏,引入了含氧基团,芳环上的碳变成了 sp^3 杂化,使其导电性显著降低,甚至不导电。为了在功能化的同时也尽可能地保持石墨烯的本征性质,就需要对氧化石墨烯的共轭结构进行还原恢复。通过电化学或者化学还原的方法处理氧化石墨烯,还原后得到了和机械剥离石墨烯一样的还原氧化石墨烯 sp^2 杂化结构,即氧化石墨烯脱氧和重石墨烯化,实现了石墨烯导电性能的恢复或者显著提高。

Stankovich 等^[18]使用水合肼($N_2H_4 \cdot H_2O$)还原 GO 得到了在水溶液中稳定分散的石墨烯片层。Worsley 等^[19]用长链烷基锂作为还原剂对 GO 进行了还原,结果表明,还原后部分石墨烯碳原子由 sp^3 变成 sp^2 杂化态,800℃高温淬火,产物层间距在高温加热下由 0.61 nm 降到石墨烯的 0.335 nm,表面的烷基链也发生分解,X 射线衍射(XRD)显示产物晶体更加完善,并进一步恢复其 sp^2 结构。但是也发现 RGO 的 sp^2 杂化碳层平面的平均尺寸比 GO 大,结晶强度和规整度有所降低。Yin 等^[20]基于 Hummers 法分析了温度对 GO 性质的影响,得出高温段温度应控制在 70~90℃,此时 GO 分散性最好,有利于接下来分离处理;分离常用超声波处理法,根据石墨烯片的尺寸要求,相应调控超声功率及超声时间;还原方法可使用化学还原法、热还原法、电化学还原法等。Jin 等^[21]采用 Na_2CO_3 还原 GO 制备 RGO,TEM 观察到 RGO 为 3~4 层,Raman 测试表明 Na_2CO_3 还原后 RGO 的 C/O 比值明显增大,说明获取的石墨烯质量较高。研究者^[22]也以 KOH 作为还原剂,80℃下还原 GO 得到 RGO,其比表面积为 632 m^2/g ,层数为 3~4 层。Chong 等^[23]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 原子比为 8:2,高于用 N_2H_4 和醋酸还原得到的石墨烯。由于经过强氧化剂氧化得到的 GO 并不一定能被完全还原,因此该方法最大的缺点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,尤其是导电性能降低^[24]。但是由于该方法的成本较低且操作简单,能够实现大量制备,因此,适用于工业化生产,是目前最常用的一种制备石墨烯的方法。

(三) 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的方法。Hernandez 等^[25]采用有机溶剂剥离法制备出高质量的单层石墨烯,非氧化的单层石墨烯产率约为 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 40~50 mJ/m²,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^[26]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,单层石墨烯的产率约为 1%。采用较低的超声功率和较长的超声时间,可使单层石墨烯的产率提高到 4%。Lu 等^[27]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±0.03) 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。但这种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。此外,引入的稳定剂也需要去除,这在一定程度上增加了成本,所以该方法在大量石墨烯制备中受到限制。

(四) 微波辅助化学法

微波辅助化学法是最近发展的一种新的石墨烯制备方法。相对于传统制备方法,该方法具有快速、高效的优点。Rasuli 等^[28]利用 Hummers 法制备了氧化石墨烯,用氨水调节 pH 到 10,利用微波 30℃加热,制备得到石墨烯。Shanmugaraj 等^[29]将石墨、过硫酸铵、过氧化氢按 2 : 0.1 : 2 的比例混合,超声 3 min 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烯分散在有机溶剂中,过滤、洗涤、干燥后得到石墨烯。XRD 表征显示碳(002)晶面间距为 0.37 nm。研究表明,该方法制备出的石墨烯表面附着少量的氨,其表面积仅为 590 m²/g。为此,Yan 等^[30]对微波辅助化学法进行了改进,首先用 Hummers 法制备出氧化石墨,然后将氧化石墨超声分散在水中,制成浓度为 0.2 mg/mL 的氧化石墨烯溶液,用稀氨水将 pH 调到 9,加入葡萄糖,放入微波反应器中 95℃加热制备石墨烯。研究发现微波反应 3 h 制备的石墨烯,在扫描速率为 2 mV/s 下电容最高,达到 179 F/g。

(五) 碳纳米管切割法

碳纳米管(CNTs)从结构上可以看做是由单层石墨烯卷曲而成(图 1-4),如果沿着 CNTs 的轴向剪开便能得到石墨烯,因此不同管径的碳纳米管对应着宽度

不同的（单层）石墨烯。Kosynkin 等^[31]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 带还原为具有金属性的高导电性的石墨烯纳米带，并在微电子领域得到应用。

Jiao 等^[32]将制备的多壁碳纳米管（MWCNTs）沉积在基底上，用旋涂的方法将聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）覆盖，随后用电离的氦气刻蚀碳纳米管，得到宽度为 10~20 nm 具有半导体性质的石墨烯带，通过调整刻蚀时间，可以控制纳米带的层数。Zettle 等^[33]应用可移动电极对 MWCNTs 进行了切割。高真空非化学环境下控制电流可以实现对 MWCNTs 的可控切割，得到指定宽度、长度的高质量产品。电化学切割制备的石墨烯相比较于剥离法制备的产品，导电性能更为优异。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方面取得更大的发展。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。

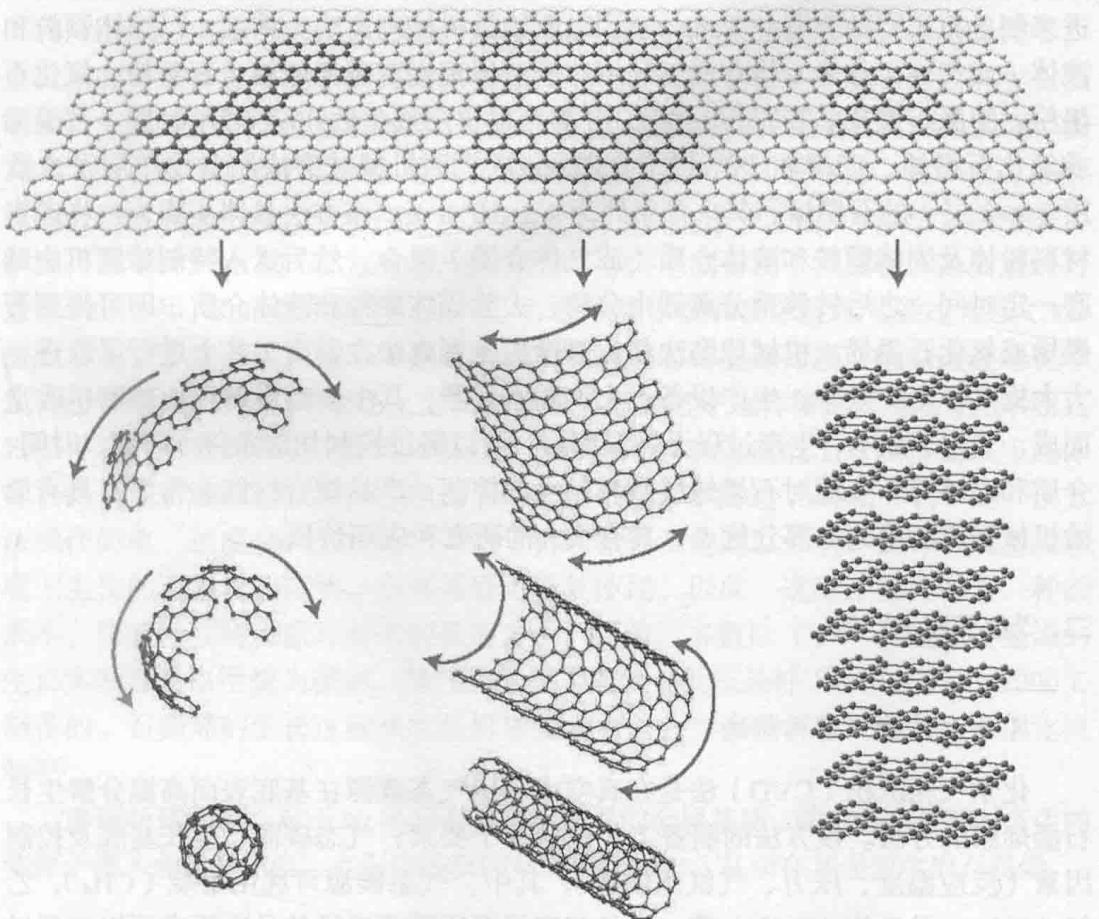


图 1-4 碳纳米材料（富勒烯、碳纳米管、石墨烯）

(六) 电化学法

电化学制备石墨烯的方法环境友好,获得的石墨烯的形状可以随着模板形状的改变而变化。Liu 等^[34]以碳棒为阳极,铂丝为阴极,硫酸为电解液,通入 0.1 A 的电流,碳棒上石墨剥离制备了石墨烯,其片层厚度约为 4~6 nm。Zhou 等^[35]将碳棒作为阴极和阳极,水、NaCl 和二甲基亚砷(DMSO)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,层间的平均距离约为 3.1 nm。Chen 等^[36]首先将碳棒作为阴极和阳极,以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 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 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)溶液中将石墨烯胶体超声分离,也得到相应石墨烯。

(七) 机械球磨法

机械球磨法是以 Geim 的微机械剥离法为基础,结合球磨法原理进行工艺改进来制备石墨烯的方法。Wang 等^[37]以原始微机械剥离法为基础,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、膨胀石墨或非膨胀石墨粉),分离获得单层或少数几层(2~10 层)石墨烯或氧化石墨烯,产率在 90%以上。Zhao 等^[38]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 $1.2 \times 10^3 \text{ S/m}$ 。该方法具体步骤为: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,节约了成本;生产过程无高温膨胀,可以通过控制相应条件(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。

二、“自下而上”法

(一) 化学气相沉积法

化学气相沉积(CVD)法是在真空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。该方法的制备工艺包括 3 个要素:气态碳源、生长基底及控制因素(反应温度、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 ($600\sim 800^\circ\text{C}$) 和低温 ($<600^\circ\text{C}$)。随着制备工艺的逐步完善，该方法制备得到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微纳电子器件、透明导电薄膜等领域中的实际应用奠定了材料基础。

2009 年，Kong 等^[38,39]采用该生长方法制备了石墨烯：用电子束沉积 300 nm 镍膜作为基底，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，研究者宣布开发出了可制备 30 英寸^①单层石墨烯膜的制造工艺，并采用这种方法制备了石墨烯膜触摸面板。其他研究小组也相继以 Ni 为基底，采用 CVD 法生长制备了石墨烯。但是研究发现，以 Ni 为基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。基于以上问题，研究者采用其他金属作为基底来生长石墨烯。2009 年，Ruoff 等^[40]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的需要作相应调节；生长基底可选择金属或非金属氧化物等。采用不同的生长基底，石墨烯的生长机制和制备的石墨烯质量也不一样。Ruoff 等^[41]又以 Cu 箔为基底，甲烷为碳源，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。2010 年，Choi 等^[42]采用 CVD 法，以甲烷为碳源， $15\text{ cm}\times 5\text{ cm}$ 的 Cu 为基底，在 1000°C 条件下制备出了大面积、高质量的石墨烯。2012 年，Ren 等^[43]以 Pt 为基底，以低浓度甲烷和高浓度氢气通过常压 CVD 法成功制备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 Pt 基底上生长的石墨烯薄膜完好地转移到任意基底上，而且转移得到的石墨烯具有很高的质量。将其转移到 Si/SiO₂ 基底上可制备场效应晶体管，测量显示该单晶石墨烯在室温下的载流子迁移率高达 $7100\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 。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、镍等常规金属基底上生长的石墨烯的转移。金属基底可重复使用，因此，这种工艺可作为一种低成本、快速转移高质量石墨烯的普适方法。目前，多数以 Cu 为基底的石墨烯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 $900\sim 1000^\circ\text{C}$ 制备的。石墨烯的生长过程从生长机理视角可以分为渗碳析碳机制与表面催化机制^[44]。

渗碳析碳机制：对于 Ni 等具有较高溶碳量的金属基质，碳源高温分解时产生的碳原子渗入金属基体内，在温度降低时从其内部析出，从而在其表面生成石墨烯。

① 1 英寸=2.54 cm