

# 从石墨烯的制备及其应用研究进展看 2010 年度诺贝尔物理学奖

崔同湘, 吕瑞涛, 康飞宇, 顾家琳

清华大学材料科学与工程系; 先进材料教育部重点实验室, 北京 100084

**摘要** 英国曼彻斯特大学物理和天文学院的安德烈·盖姆 (Andre Geim) 教授和康斯坦丁·诺沃肖洛夫 (Konstantin Novoselov) 博士因石墨烯的发现和表征而获得了 2010 年度诺贝尔物理学奖。在短短的 6 年时间里, 石墨烯在制备方法上取得了重大进展; 同时对石墨烯的深入研究发现其具有优异的物理性能, 有着非常美好的应用前景。本文对石墨烯的制备和应用研究进展进行了综述, 从中可以发现, 石墨烯给人类带来了无限的希望, 会使得人们未来的生活更加美好, Geim 教授和 Novoselov 博士的获奖实至名归。

**关键词** 诺贝尔物理学奖; 石墨烯; 制备方法; 应用

**中图分类号** TQ323

**文献标识码** A

**文章编号** 2000-7857(2010)24-0023-06

## Preparation and Application of Graphene

CUI Tongxiang, LU Ruitao, KANG Feiyu, GU Jialin

Laboratory of Advanced Materials; Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

**Abstract** Prof. Andre Geim and Dr. Konstantin Novoselov, both from School of Physics and Astronomy, University of Manchester, won Nobel Prize of Physics in 2010 in virtue of their great contributions to the discovery of graphene. In the past six years, great progress in preparation of graphene has been achieved, which has also demonstrated many excellent properties in a wide range of application areas. The present paper reviewed the progress in preparation and application of graphene. It is found that graphene can bring us a lot of possibilities and may turn our future lives better, and Prof. Geim and Dr. Novoselov really deserve this year's Noble Prize in Physics.

**Keywords** Nobel Prize in Physics; graphene; preparation methods; application

### 0 引言

石墨烯是由碳原子通过  $sp^2$  杂化, 构成的单层蜂窝状二维网络结构<sup>[1]</sup>。石墨烯是构成其他碳同素异形体的基本单元, 它可折叠成富勒烯(零维), 卷曲成碳纳米管(一维), 堆垛成石墨(三维), 如图 1 所示<sup>[2]</sup>。石墨烯的理论研究已经有 60 多年, 当时主要用来为富勒烯和碳纳米管等结构构建模型<sup>[3-4]</sup>; 没有人认为石墨烯会稳定存在, 因为物理学家认为, 热力学涨落不允许二维晶体在有限温度下存在<sup>[2]</sup>。2004 年, 英国曼彻斯特大学物理学教授 Geim 等, 用胶带反复剥离高定向热解石墨的方法, 得到了稳定存在的石墨烯<sup>[5]</sup>。该发现立即引起了物理学家、化学家和材料学家的广泛关注, 掀起了继富勒烯和碳纳米管之后碳材料的又一次研究热潮。由于石墨烯优异的电学、光学和机械性能, 以及石墨烯广泛的应用前景, 石墨烯的发现者 Geim 教授和 Novoselov 博士被授予 2010 年度诺

贝尔物理学奖。

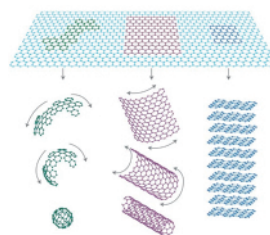


图 1 石墨烯是构成其他维度碳材料的基本单元。石墨烯可以折叠成零维的富勒烯, 卷曲成一维的碳纳米管和堆垛成三维的石墨

Fig. 1 Graphene is a 2D building material for carbon materials of all other dimensionalities. It can be wrapped up into 0D buckyballs, rolled into 1D nanotubes or stacked into 3D graphite

收稿日期: 2010-12-10

作者简介: 崔同湘, 博士研究生, 研究方向为石墨烯的制备及其光伏应用, 电子信箱: ctx05@mails.tsinghua.edu.cn; 康飞宇 (通信作者, 中国科协所属全国学会个人会员登记号: E491105041M), 教授, 研究方向为碳材料的制备和应用, 电子信箱: fykang@tsinghua.edu.cn

石墨烯的发现,对当时的物理认知产生了巨大冲击,同时点燃了美好希望。作为一种独特的二维晶体,石墨烯有着非常优异的性能:具有超大的比表面积,理论值为  $2630\text{m}^2/\text{g}$ <sup>[6]</sup>;机械性能优异,杨氏模量达  $1.0\text{TPa}$ <sup>[7]</sup>;热导率为  $5300\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ <sup>[8]</sup>,是铜热导率的 10 多倍;几乎完全透明,对光只有 2.3% 的吸收<sup>[9-10]</sup>;在电和磁性能方面具有很多奇特的性质,如室温量子霍尔效应<sup>[11-12]</sup>、双极性电场效应<sup>[25]</sup>、铁磁性<sup>[13-14]</sup>、超导性<sup>[15-16]</sup>及高的电子迁移率<sup>[17]</sup>。这些优异的性质,使得石墨烯在晶体管、太阳能电池、传感器、超级电容器、场发射和催化剂载体等领域有着良好的应用前景。制备高质量的石墨烯和促进石墨烯的应用,是石墨烯领域的研究热点。本文综述了近些年在石墨烯的制备方法和应用研究方面取得的进展。

## 1 石墨烯制备方法

从发现稳定存在的石墨烯到现在的 6 年多时间里,石墨烯在制备方面取得了长足的进步,目前的研究热点已经从获得石墨烯发展到可控地制备石墨烯,如控制石墨烯的形状、尺寸、层数、元素掺杂和聚集形态等<sup>[18]</sup>。目前制备石墨烯的方法有很多,如图 2 所示<sup>[18]</sup>,主要包括机械剥离法、剖开碳纳米管法、化学气相沉积法、还原氧化石墨法和有机合成等方法。

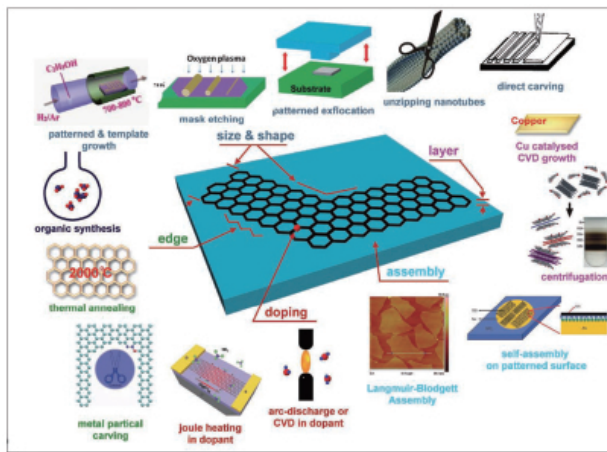


图 2 石墨烯的制备方法

Fig. 2 Current techniques for synthesizing graphene

### 1.1 机械剥离法

石墨是层状堆垛结构,层与层之间的结合力较弱,在外力的作用下,可以将石墨的层状结构分离。机械剥离法是利用机械力,将石墨烯从高定向热解石墨晶体表面剥离下来的方法。2004 年 Novoselov 等就是用透明胶带反复剥离高定向热解石墨获得石墨烯<sup>[5]</sup>,从而开启了碳材料发展的新纪元。该方法设备简单,成本较低,同时由于高定向热解石墨内部的缺陷很少,制备的石墨烯质量较好。但是这种方法制备石墨烯的偶然性很大,对层数的控制较为困难,机械剥离法实现工业化生产还有很大的困难。

### 1.2 剖开碳纳米管法

碳纳米管可以看做是由石墨烯卷曲而成的管状结构,将

碳纳米管的侧壁沿着轴向剖开,即可得到石墨烯。一些研究小组通过不同的方法,实现了剖开碳纳米管制备石墨烯的目标。Dai 课题组<sup>[19]</sup>将制备的多壁碳纳米管沉积在硅基底上,用旋转涂敷的方法将聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 覆盖住大部分碳纳米管,随后用电离的氩气刻蚀碳纳米管,从而得到石墨烯纳米带。氩离子优先刻蚀暴露在外的碳纳米管,通过控制刻蚀时间,可以控制纳米带的层数。Kosynkin 等<sup>[20]</sup>利用高锰酸钾和浓硫酸对碳纳米管进行处理,由于高锰酸钾的氧化作用,碳纳米管的侧壁将沿轴向被剖开,从而得到石墨烯纳米带。这种方法有利于大规模石墨烯纳米带的制备,但浓硫酸用量较大,对环境不友好。Janowska 等<sup>[21]</sup>通过微波辅助法用钨纳米颗粒催化刻蚀碳纳米管,从而得到了石墨烯纳米带。他们将石墨烯和钨纳米颗粒混合在水中,微波提供热量,将纳米颗粒作为热量的中心而剖开碳纳米管。

碳纳米管的发展已有近 20 年的历史,已经可以实现对碳纳米管定向性、直径和手性等参数的可控制备<sup>[22-24]</sup>。通过剖开碳纳米管的工艺制备石墨烯,有望实现石墨烯的可控制备。如 Dai 课题组以定向碳纳米管为原料,制备出了定向排列的石墨烯纳米带<sup>[25]</sup>。用剖开碳纳米管的方法,有望在石墨烯的可控制备上,取得更大的进步。不过这种工艺以碳纳米管为原料,在石墨烯制备的时间和经济成本上没有优势,同时设备装置较为复杂。

### 1.3 化学气相沉积法

2006 年, Somani 等<sup>[26]</sup>用化学气相沉积法,以樟脑为碳源,在  $850^\circ\text{C}$  的高温条件下,在镍箔上沉积碳原子,由镍箔在炉腔中自然冷却制备出石墨烯,该方法获得的石墨烯较厚,约有 35 层。此法虽然没有制得单层的石墨烯,但为石墨烯的制备提供了新的思路 and 手段。Kim 等<sup>[27]</sup>在  $1000^\circ\text{C}$  的高温条件下通入甲烷,在金属镍上沉积碳原子,然后在氩气保护下,将镍以大约  $10^\circ\text{C}/\text{s}$  的速度冷却至室温,从而在镍薄膜表面析出一层石墨烯。通过一定的溶液 (如  $\text{FeCl}_3$  溶液) 将镍基底刻蚀掉,即得到漂浮在液面上的石墨烯,有利于石墨烯的转移和应用,如图 3 所示<sup>[27]</sup>。Kim 等工作,促进了石墨烯的制备和转移,不过由于镍对碳的溶解能力较大,他们制备的石墨烯仍然以 3~5 层为主,还没有实现单层石墨烯的可控制备。Li 等<sup>[28]</sup>换用溶解碳能力比较低的金属铜作为基底,用类似于 Kim 等的工艺条件,制备了大面积的石墨烯,单层石墨烯的比例约占 95%。同时他们发现,石墨烯的生长是自我限制的 (self-limiting),制备样品的层数不会因为碳源进给量的增加而增加。

化学气相沉积法有利于石墨烯的可控制备, Qu 等<sup>[29]</sup>用甲烷为碳源在氨气气氛下,用类似于 Kim 等的方法制备了氮掺杂的石墨烯<sup>[29]</sup>。通过控制甲烷和氨气的比例,有望实现对石墨烯氮掺杂浓度的控制,这对石墨烯的应用是非常有利的。Wei 等<sup>[30]</sup>以 ZnS 为模板,用化学气相沉积法制备了石墨烯。ZnS 可以催化石墨烯的生长,通过控制 ZnS 模板的形状,即可实现对石墨烯形状的控制,这种方法的可控性和可扩展性很好,将对石墨烯的应用产生重大的推动作用。整体来讲化学气相

沉积法制备的石墨烯质量较高,可控性较好,同时易于得到完整薄膜状的石墨烯,利于石墨烯在太阳能和场发射等领域的应用,但是这种方法制备的石墨烯的量比较少,不利于石墨烯在超级电容器等领域的应用。中国科学院沈阳金属所成会明课题组<sup>[31]</sup>以 30 $\mu\text{m}$  直径的镍颗粒为基板、甲烷为碳源,生长 5min 后,用快速冷却的方法制备了 5mg 的石墨烯,这种方法虽然石墨烯的产量较大,不过制备的石墨烯是宏观的块体结构,而不是薄膜状结构,使得化学气相沉积法制备的石墨烯失去了在太阳能和场发射电极等领域的应用优势。

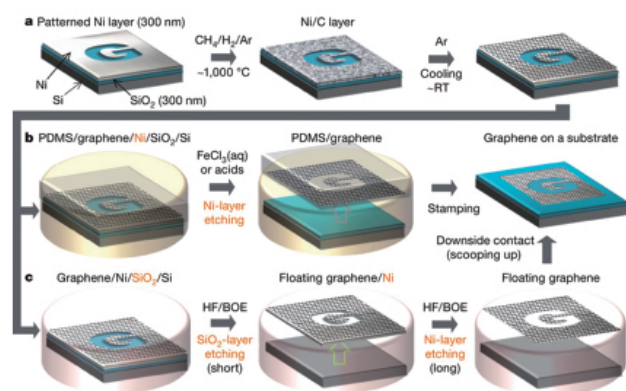


图 3 Kim 等的石墨烯制备和转移示意  
Fig. 3 Synthesis and transfer processes for graphene films by Kim *et al*

#### 1.4 还原氧化石墨法

还原氧化石墨法,与机械剥离法类似,均以块体的石墨为原料制备石墨烯。将石墨氧化,能够在石墨边缘接上一些官能团,甚至在石墨层间插入一些物质,使得石墨层之间的引力变小,有利于石墨层的剥离,再通过还原剂还原剥离下来石墨片层,制备出石墨烯。该方法典型的步骤是,先将天然石墨用 Hummers 方法氧化成氧化石墨<sup>[32]</sup>,然后将 100mg 氧化石墨加入到 100mL 水中形成黄色的混合溶液,超声振荡混合溶液一段时间;随后将 1mL 水合肼加入上述溶液中,在水冷凝器中加热到 100 $^{\circ}\text{C}$  并且保温 24h,随后对氧化石墨进行充分地还原,即可得到石墨烯<sup>[33]</sup>。氧化石墨还原法制备石墨烯的成本低廉、设备简单,利于工业化生产;但由于石墨被强氧化剂氧化,很难进行充分地还原,制备的石墨烯中常含有氧的官能团,对其物理、化学等性能有不利影响。

#### 1.5 有机合成法

稠环芳烃是碳原子通过  $\text{sp}^2$  杂化而形成的平面结构,被认为是二维石墨烯的片段,将稠环芳烃通过一定方法聚合在一起,即可构成石墨烯。早在 1958 年,Clar 等<sup>[18]</sup>合成了含有 42 个碳原子的石墨烯微片。Qian 等<sup>[34]</sup>以花酰亚胺为重复单元,通过偶联反应将花酰亚胺分子沿着 bay 位结合在一起,可以制备宽度受限、长度可控的石墨烯纳米带。Yang 等<sup>[35]</sup>以二碘四苯基对二氨基联苯为原料,制备了宽度为 12nm 的石墨烯带,

样品结构如图 4 所示。有机合成法为石墨烯形状、大小和边缘结构的可控制备提供了美好的前景,并且制备的石墨烯纳米带较窄,有利于石墨烯在半导体工业中的应用。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。

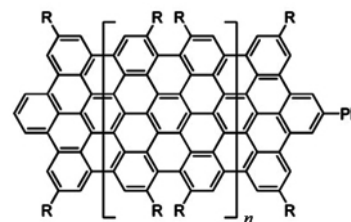


图 4 Yang 等有机合成法制备的石墨烯纳米带结构  
Fig. 4 Graphene sheets produced by organic synthesis by Yang *et al*

经过 6 年多的研究,人们在石墨烯的制备上取得了很大进步,目前人们努力的方向是探索更为简便的工艺,制备大尺寸的石墨烯;控制石墨烯的层数、带隙和元素掺杂等因素;以及石墨烯的大量、低成本制备。

## 2 石墨烯应用研究

石墨烯优异的物理、化学和机械性能,使得石墨烯成为很多领域的宠儿,与石墨烯的制备一样,石墨烯的应用也是目前科学研究的热点。下面主要介绍石墨烯在场效应晶体管、太阳能电池、气体传感器和超级电容器 4 个领域的应用进展。

### 2.1 场效应晶体管

作为一种零带隙的半导体,石墨烯不能直接用在场效应晶体管上。当石墨烯的宽度变窄(小于 10nm),石墨烯就变成一种准一维材料,这种材料也称作石墨烯纳米带;由于宽度局域效应,石墨烯纳米带在室温条件下产生带隙<sup>[36]</sup>,其制备的场效应晶体管有着非常优异的开关速度和载流子迁移率<sup>[37]</sup>。在刚发现石墨烯时,Novoselov 等<sup>[19]</sup>用宽度小于 10nm 的石墨烯制备了场效应晶体管,发现石墨烯显示双极性电场效应,在室温下电子和空穴密度均为  $5 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ ,载流子迁移率达到  $10000 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,平均自由程达到 0.4 $\mu\text{m}$ 。石墨烯的载流子迁移率是硅的 10 倍,高的载流子迁移率使得石墨烯晶体管的频率非常高。Lin 等<sup>[38]</sup>用 2in(5.08cm)大小的石墨烯制备了晶体管,截止频率提高到了 100GHz,晶体管的图像和截面示意如图 5 所示。

让石墨烯产生带隙是晶体管应用的基础,人们发现通过外加电场<sup>[37]</sup>、施加应力<sup>[39]</sup>或者进行元素掺杂<sup>[40]</sup>,都可以调节石墨烯的带隙,这些研究将促进石墨烯在晶体管上的应用。众所周知,制备的晶体管越小,集成电路中的集成度就越高,设备的性能将越好。现在制备晶体管的常用材料是硅,但是由

于隧道效应,用硅制备的晶体管栅极小于 5nm 时,晶体管将失效<sup>[40]</sup>。石墨烯不存在这样的问题,随着石墨烯制备工艺的提  
升,石墨烯作为硅材料替代者的前景,越来越被看好。

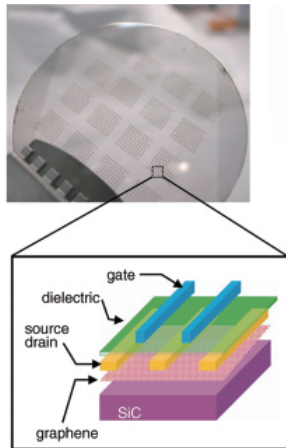


图 5 Lin 等制备的晶体管图像和截面示意  
Fig. 5 Images and cross-sectional view of transistor produced by Lin *et al*

## 2.2 太阳能电池

窗口电极是太阳能电池中的重要部件,窗口电极需要有良好的导电性、好的透光性和适合的功函数。目前常用的窗口电极材料是铟锡氧化物半导体透明薄膜(ITO),但是铟在地球上的含量有限,同时 ITO 在近红外区的透光性较差,在酸性条件下不稳定以及不利于柔性器件的制备<sup>[41]</sup>。石墨烯被认为是替代 ITO 的合适材料,并已有很多小组做了相关的研究<sup>[42-44]</sup>。Wang 等<sup>[43]</sup>将石墨烯取代 ITO 用作太阳能的透明导电薄膜,取得了 0.26% 的转化效率;Kalita 等<sup>[45]</sup>用石墨烯作为有机太阳能电池的透明电极,获得了 0.68% 的效率,但是仍然低于 ITO 1.21% 的效率;Arco 等<sup>[46]</sup>用石墨烯为透明电极,获得的有机太阳能电池效率为 1.18%,与 ITO 的 1.27% 已非常接近。随着石墨烯制备质量的提高,以石墨烯为透明电极制备的太阳能电池性能已经接近 ITO,同时石墨烯可以制备柔性的太阳能电池,这说明石墨烯在太阳能透明电极领域有非常好的应用前景。

清华大学机械系吴德海课题组<sup>[47]</sup>用石墨烯直接与硅接触,形成肖特基结,制备了石墨烯和硅肖特基结太阳能电池,电池效率达到了 1.7%。随后该课题组将石墨烯和碳纳米管薄膜复合在一起制备成透明导电薄膜,这种薄膜与硅形成太阳能电池,电池效率达到了 5.2%<sup>[48]</sup>。Ihm 等<sup>[49]</sup>研究发现,石墨烯基太阳能电池的开路电压与石墨烯的层数有着非常大的关系,随着层数的增多,电池的开路电压降低。随着石墨烯可控制备的实现和应用研究的不断深入,石墨烯基太阳能电池的效率还将不断提高。

## 2.3 气体传感器

石墨烯气体传感器的工作原理是,当石墨烯吸附气体分子时,石墨烯的电导率会发生变化<sup>[37]</sup>,这是因为吸附的气体分

子会作为施主或者受主提供或者接受电子,从而影响石墨烯的电导率。石墨烯作为气体传感器有着非常大的优势,首先石墨烯是二维材料,所有碳原子都暴露在外<sup>[50]</sup>;其次,石墨烯的约翰逊噪声(在平衡状态下,由于载流子的热振动而引起的噪声)非常小<sup>[50]</sup>,使得石墨烯基传感器的灵敏度非常高;第三,石墨烯内部的晶体缺陷较少,热控开关产生很少的噪声<sup>[37]</sup>;第四,四探针法的测量可以在石墨烯晶体上实现,并且形成欧姆接触,电阻非常小<sup>[50]</sup>。

Schedin 等<sup>[50]</sup>在 2007 年,首次制备了石墨烯基气体传感器,该传感器对 NO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O 和 CO 等气体都有着非常好的检测特性。随后,石墨烯基传感器得到了广泛的研究,一些研究小组通过在石墨烯表面负载金属颗粒,提高石墨烯气体传感器的性能。Sundaram 等<sup>[51]</sup>在石墨烯的表面负载了金属钯,发现这样的石墨烯制备的传感器可以探测氢气,而不负载金属钯的石墨烯探测不到氢气。Zhang 等<sup>[52]</sup>用第一性原理研究了元素掺杂(氮、硼、铝等元素)对石墨烯基气体传感器的影响,结果表明,元素掺杂可以提高石墨烯的气敏性质。这些研究的不断推进,将会促进石墨烯在气体传感器领域的应用。

## 2.4 超级电容器

随着社会的发展和便携式电子设备需求量的增长,人们对超级电容器的性能提出了更高的要求,寻找合适的电极材料,一直是提高超级电容器性能的重要途径。石墨烯拥有非常好的导电性、非常大的比表面积、优异的柔韧性和良好的机械性能,因此石墨烯被认为是超级电容器电极的理想材料。Stoller 等<sup>[53]</sup>以化学改性的石墨烯为电极材料,制备了基于石墨烯的超级电容器,这种石墨烯在水系和有机电解液中的比容量分别达到了 135F/g 和 99F/g。Wang 等<sup>[54]</sup>用还原氧化石墨法制备的石墨烯为原料,用氢氧化钾为电解液,制备的超级电容器比容量达到了 205F/g。在制备石墨烯电极的过程中,石墨烯的片层会发生叠加,形成 100nm 左右的孔隙,有利于电解液的扩散,从而改善了超级电容器的功率特性<sup>[6]</sup>。

将石墨烯与金属氧化物、碳纳米管和高分子组成复合物,也是当前的一个研究热点,基于这种复合物制备的超级电容器有着更为优异的性能<sup>[55-57]</sup>。Chen 等<sup>[56]</sup>制备了石墨烯和纳米针状二氧化锰的混合物,以硫酸钠为电解质制备了超级电容器,比容量达到了 216F/g。清华大学化工系魏飞课题组<sup>[57]</sup>合成了石墨烯和聚丙烯胺的复合物,基于这种混合物制备的超级电容器比容量高达 1046F/g。石墨烯为聚丙烯胺提供活性点,同时为聚丙烯胺提供导电通道,这种方法既降低了超级电容器的成本,又提高了超级电容器的寿命,他们制备这种复合物的示意图如图 6 所示。这些研究表明,石墨烯基超级电容器的工业化生产前景非常广阔。

石墨烯在场效应晶体管、太阳能电池、气体传感器和超级电容器等领域的应用取得了很大的进展,同时石墨烯还在场发射<sup>[58]</sup>、催化剂载体<sup>[59]</sup>、锂离子电池<sup>[60]</sup>、染料电池<sup>[29]</sup>、重金属离子去除<sup>[61]</sup>、氢气存储<sup>[62]</sup>和应力传感器<sup>[63]</sup>等领域取得了应用,这些研究在不停歇地进行着,新的进步和发现不断发生。现

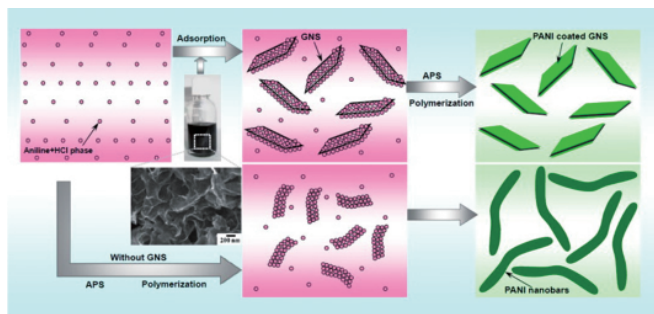


图6 石墨烯纳米带和聚丙烯胺复合物的制备示意  
Fig. 6 Schematic illustration for the synthesis of GNR/PANI composite

在石墨烯已经成为科研工作者的宠儿,很多科研工作者都想将石墨烯用在自己研究的领域,相信随着时间的推移,石墨烯的应用前景会越来越光明。

### 3 结论和展望

从石墨烯这几年的制备和应用研究进展可以发现,石墨烯在制备上取得了很大的进步,现在获得石墨烯的困难已经解决,科研工作者正在努力的目标是:可控石墨烯的大规模、低成本制备。石墨烯制备上的进展,必将大大推动石墨烯的应用。由于石墨烯在很多领域都表现出非常优异的性能,随着可控石墨烯的低成本制备,石墨烯的应用将得到极大的促进,石墨烯走入人们的日常生活将成为可能,尽管这个目标的实现还需要付出很大的努力。笔者认为,石墨烯在制备上的巨大进展和美好的应用前景是 Geim 教授和 Novoselov 博士获得 2010 年度诺贝尔物理学奖的重要原因。他们的获奖使得石墨烯更加被人关注,会吸引更多的科学家投身于石墨烯的研究,将促进石墨烯的可控制备和大规模应用。

### 参考文献 (References)

- [1] Allen M J, Tung V C, Kaner R B. Honeycomb carbon: A review of graphene[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(1): 132-145.
- [2] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene [J]. *Nature Materials*, 2007, 6(3): 183-191.
- [3] Wallace P R. The band theory of graphite [J]. *Physical Review*, 1947, 71(9): 622-634.
- [4] Slonczewski J C, Weiss P R. Band structure of graphite [J]. *Physical Review*, 1958, 109(2): 272-279.
- [5] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [6] 杨全红, 唐致远. 新型储能材料——石墨烯的储能特性及其前景展望 [J]. *电源技术*, 2009, 33(4): 241-244.  
Yang Quanhong, Tang Zhiyuan. *Chinese Journal of Power Sources*, 2009, 33(4): 241-244.
- [7] Lee C, Wei X D, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene [J]. *Science*, 2008, 321(5887): 385-388.
- [8] Balandin A A, Ghosh S, Bao W Z, et al. Superior thermal conductivity of

- single-layer graphene[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(3): 902-907.
- [9] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene[J]. *Science*, 2008, 320(5881): 1308.
- [10] Stauber T, Peres N M R, Geim A K. Optical conductivity of graphene in the visible region of the spectrum [J]. *Physical Review B*, 2008, 78(8): 085432.
- [11] Zhang Y B, Tan Y W, Stormer H L, et al. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene[J]. *Nature*, 2005, 438(7065): 201-204.
- [12] Novoselov K S, Jiang Z, Zhang Y, et al. Room-temperature quantum hall effect in graphene[J]. *Science*, 2007, 315(5817): 1379.
- [13] Nomura K, MacDonald A H. Quantum Hall ferromagnetism in graphene [J]. *Physical Review Letters*, 2006, 96(25): 256602.
- [14] Doretto R L, Smith C M. Quantum Hall ferromagnetism in graphene: SU(4) bosonization approach[J]. *Physical Review B*, 2007, 76(19): 195431.
- [15] Sasaki K, Jiang J, Saito R, et al. Theory of superconductivity of carbon nanotubes and graphene [J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 2007, 76(3): 033702.
- [16] Uchoa B, Neto A H C. Superconducting states of pure and doped graphene[J]. *Physical Review Letters*, 2007, 98(14): 146801.
- [17] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene[J]. *Solid State Communications*, 2008, 146(9-10): 351-355.
- [18] Wei D C, Liu Y Q. Controllable synthesis of graphene and its applications[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(30): 3225-3241.
- [19] Jiao L Y, Zhang L, Wang X R, et al. Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes[J]. *Nature*, 2009, 458(7240): 877-880.
- [20] Kosynkin D V, Higginbotham A L, Sinitskii A, et al. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons[J]. *Nature*, 2009, 458(7240): 872-876.
- [21] Janowska I, Ersen O, Jacob T, et al. Catalytic unzipping of carbon nanotubes to few-layer graphene sheets under microwaves irradiation[J]. *Applied Catalysis A-General*, 2009, 371(1-2): 22-30.
- [22] Xu E Y, Wei J Q, Wang K L, et al. Doped carbon nanotube array with a gradient of nitrogen concentration[J]. *Carbon*, 2010, 48(11): 3097-3102.
- [23] Cui T X, Lu R T, Kang F Y, et al. Synthesis and enhanced field-emission of thin-walled open-end and well-aligned N-doped carbon nanotubes[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2010, 5(6): 941-948.
- [24] Terrones M. Controlling nanotube chirality and crystallinity by doping [J]. *Small*, 2005, 1(11): 1032-1034.
- [25] Jiao L Y, Zhang L, Ding L, et al. Aligned graphene nanoribbons and crossbars from unzipped carbon nanotubes [J]. *Nano Research*, 2010, 3(6): 387-394.
- [26] Somani P R, Somani S P, Umeno M. Planer nano-graphenes from camphor by CVD[J]. *Chemical Physics Letters*, 2006, 430(1-3): 56-59.
- [27] Kim K S, Zhao Y, Jang H, et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes [J]. *Nature*, 2009, 457(7230): 706-710.
- [28] Dervishi E, Li Z R, Xu Y, et al. Carbon Nanotubes: Synthesis, properties, and applications [J]. *Particulate Science and Technology*, 2009, 27(2): 107-125.
- [29] Qu L T, Liu Y, Baek J B, et al. Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(3): 1321-1326.
- [30] Wei D C, Liu Y Q, Zhang H L, et al. Scalable synthesis of few-layer graphene ribbons with controlled morphologies by a template method

- and their applications in nanoelectromechanical switches [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(31): 11147–11154.
- [31] Chen Z, Ren W, Liu B, *et al.* Bulk growth of mono- to few-layer graphene on nickel particles by chemical vapor deposition from methane [J]. *Carbon*, 2010, 48(12): 3543–3550.
- [32] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6): 1339.
- [33] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, *et al.* Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide[J]. *Carbon*, 2007, 45(7): 1558–1565.
- [34] 乔峰, 朱海涛. 石墨烯制备、表征及应用研究最新进展[J]. *化工新型材料*, 2010, 38(10): 15–17.  
Qiao Feng, Zhu Haitao. *New Chemical Materials*, 2010, 38(10): 15–17.
- [35] Yang X Y, Dou X, Rouhanipour A, *et al.* Two-dimensional graphene nanoribbons [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(13): 4216–4217.
- [36] Son Y W, Cohen M L, Louie S G. Energy gaps in graphene nanoribbons [J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97(21): 216803.
- [37] Choi W, Lahiri I, Seelaboyina R, *et al.* Synthesis of graphene and its applications: A review [J]. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2010, 35(1):52–71.
- [38] Lin Y M, Dimitrakopoulos C, Jenkins K A, *et al.* 100-GHz Transistors from wafer-scale epitaxial graphene[J]. *Science*, 2010, 327(5966): 662.
- [39] Choi S M, Jhi S H, Son Y W. Controlling energy gap of bilayer graphene by strain[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(9): 3486–3489.
- [40] Sun Z, Yan Z, Yao J, *et al.* Growth of graphene from solid carbon sources[J]. *Nature*, 2010, 468(7323): 549–552.
- [41] Liang M H, Luo B, Zhi L J. Application of graphene and graphene-based materials in clean energy-related devices[J]. *International Journal of Energy Research*, 2009, 33(13): 1161–1170.
- [42] Vollmer A, Feng X L, Wang X, *et al.* Electronic and structural properties of graphene-based transparent and conductive thin film electrodes [J]. *Applied Physics A-Materials Science and Processing*, 2009, 94(1): 1–4.
- [43] Wang X, Zhi L J, Mullen K. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(1): 323–327.
- [44] Wu J B, Becerril H A, Bao Z N, *et al.* Organic solar cells with solution-processed graphene transparent electrodes [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(26): 263302.
- [45] Kalita G, Matsushima M, Uchida H, *et al.* Graphene constructed carbon thin films as transparent electrodes for solar cell applications[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(43): 9713–9717.
- [46] De Arco L G, Zhang Y, Schlenker C W, *et al.* Continuous, highly flexible, and transparent graphene films by chemical vapor deposition for organic photovoltaics[J]. *Acs Nano*, 2010, 4(5): 2865–2873.
- [47] Li X M, Zhu H W, Wang K L, *et al.* Graphene-on-silicon schottky junction solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(25): 2743–2748.
- [48] Li C Y, Li Z, Zhu H W, *et al.* Graphene nano-"patches" on a carbon nanotube network for highly transparent/conductive thin film applications[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(33): 14008–14012.
- [49] Ihm K, Lim J T, Lee K J, *et al.* Number of graphene layers as a modulator of the open-circuit voltage of graphene-based solar cell[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97(3): 032113.
- [50] Schedin F, Geim A K, Morozov S V, *et al.* Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(9): 652–655.
- [51] Sundaram R S, Gomez-Navarro C, Balasubramanian K, *et al.* Electrochemical modification of graphene[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(16): 3050–3053.
- [52] Zhang Y H, Chen Y B, Zhou K G, *et al.* Improving gas sensing properties of graphene by introducing dopants and defects: A first-principles study[J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(18): 185504.
- [53] Stoller M D, Park S J, Zhu Y W, *et al.* Graphene-based ultracapacitors [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(10): 3498–3502.
- [54] Wang Y, Shi Z Q, Huang Y, *et al.* Supercapacitor devices based on graphene materials [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(30): 13103–13107.
- [55] Yu D S, Dai L M. Self-assembled graphene/carbon nanotube hybrid films for supercapacitors[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1(2): 467–470.
- [56] Chen S, Zhu J W, Wu X D, *et al.* Graphene oxide-MnO<sub>2</sub> nanocomposites for supercapacitors[J]. *Acs Nano*, 2010, 4(5): 2822–2830.
- [57] Yan J, Wei T, Shao B, *et al.* Preparation of a graphene nanosheet/polyaniline composite with high specific capacitance [J]. *Carbon*, 2010, 48(2): 487–493.
- [58] Qi J L, Wang X, Zheng W T, *et al.* Ar plasma treatment on few layer graphene sheets for enhancing their field emission properties[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010, 43(5): 055302.
- [59] Pan Y, Gao M, Huang L, *et al.* Directed self-assembly of monodispersed platinum nanoclusters on graphene Moire template [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(9): 093106.
- [60] Reddy A L M, Srivastava A, Gowda S R, *et al.* Synthesis of nitrogen-doped graphene films for lithium battery application[J]. *Acs Nano*, 2010, 4(11): 6337–6342.
- [61] Yang S T, Chang Y, Wang H, *et al.* Folding/aggregation of graphene oxide and its application in Cu<sup>2+</sup> removal [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 351(1): 122–127.
- [62] Liu W, Zhao Y H, Nguyen J, *et al.* Electric field induced reversible switch in hydrogen storage based on single-layer and bilayer graphenes [J]. *Carbon*, 2009, 47(15): 3452–3460.
- [63] Sakhaee-Pour A, Ahmadian M T, Vafai A. Potential application of single-layered graphene sheet as strain sensor [J]. *Solid State Communications*, 2008, 147(7–8): 336–340.

(责任编辑 代丽)

## 本期完词填空答案

中	国	达	人	秀		五	
秋		芬	兰		战	笔	记
		奇	爱	博	士		事
迈	阿	密			军	日	本
		码			前	理	
倚			三	句	半	万	
天	府	之	国		死	机	
剑			志		生		