

石墨烯制备和应用中的表面科学与技术*

董世运, 徐滨士, 王玉江, 魏世丞

(装甲兵工程学院 再制造技术重点实验室, 北京 100072)

摘 要: 石墨烯自 2004 年被成功制备以来, 引起了世界范围的研究热潮, 物理、化学和材料等领域的学者对其制备方法、性能表征和应用研发投入了极大兴趣。文中在简要综述石墨烯制备和应用研发现状的基础上, 探讨了石墨烯制备和应用中涉及到的表面科学和表面技术问题。文中指出, 为促进石墨烯工程化应用, 在石墨烯制备方法和应用研发中, 应围绕石墨烯表面改性理论与方法、石墨烯材料及其产品制备表面工程技术方法等方面, 多领域学者和工程师合作研究、协同创新。

关键词: 石墨烯; 表面科学; 表面技术; 制备; 应用

中图分类号: O613.71

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2013)06-0001-08

Surface Science and Technology on Preparation and Applications of Graphene

DONG Shi-yun, XU Bin-shi, WANG Yu-jiang, Wei Shi-cheng

(National Key Laboratory for Remanufacturing, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072)

Abstract: Graphene has aroused a researching rush in the world since it was prepared in 2004. The scientists in various fields such as physics, chemistry and materials has paid great interests in its preparation, characteristics and applications. With overview of the achievements of graphene preparation and applications, surface science and technology related to graphene preparation and applications was put forward and discussed in this paper. It points out that researchers and engineers in various fields should, with collaborative innovation, focus on graphene surface modification theory and techniques, fabrication approaches of graphene materials and products to promote graphene industrial applications.

Key words: graphene; surface science; surface technology; preparation; applications

0 引 言

石墨烯(Graphene)是碳原子紧密堆积成单层二维蜂窝状(Honeycomb)晶格结构的一种碳质新材料(见图 1),是目前发现的唯一存在的二维自由态原子晶体,是构建零维富勒烯、一维碳纳米管、三维体相石墨等的基本结构单元,具有很多奇异的电子及力学性能^[1-2],因此吸引了物理、化学、材料等领域研究者的高度关注。

石墨烯的理论研究已有 60 多年的历史,被广泛用来描述不同结构的碳质材料的性能,但学术界一直认为这种严格的二维晶体结构由于热力学不稳定性而难以独立稳定存在。20 世纪 80 年代,

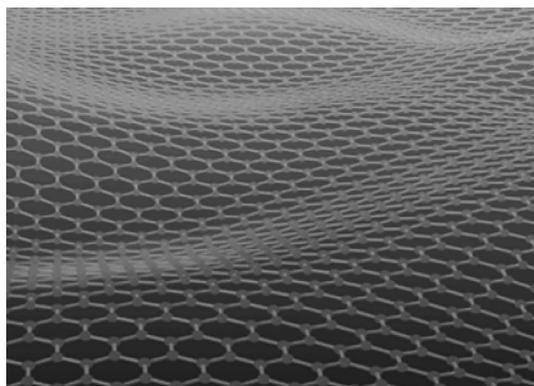


图 1 石墨烯二维结构模型
Fig. 1 2D-model of graphene

收稿日期: 2013-11-05; 修回日期: 2013-11-15; 基金项目: * 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2011CB013403)

作者简介: 董世运(1973-), 男(汉), 山东曹县人, 研究员, 博士; 研究方向: 纳米表面工程、再制造成形及其质量控制

网络出版日期: 2013-11-19 08:12; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20131119.0812.002.html>

引文格式: 董世运, 徐滨士, 王玉江, 等. 石墨烯制备和应用中的表面科学与技术 [J]. 中国表面工程, 2013, 26(6): 1-8.

科学家们认识到石墨烯可以作为二维和三维量子电动力学的理想理论模型^[3]。然而,2004年英国曼彻斯特大学科斯塔·诺沃谢夫(Kostya Novoselov)和安德烈·盖姆(Andre Geim)制备出了石墨烯薄片材料,他们还发现石墨烯载流子的相对论粒子特性^[4-5],并引发了世界范围的石墨烯研究热潮,从而推翻了科学界的一个长久以来的错误认识——二维晶体不能在室温下稳定存在。现在石墨烯这种二维晶体不仅可以在室温存在,而且可以十分稳定的存在于通常的环境下。10年来,石墨烯已充分展现出在理论研究和实际应用方面的无穷魅力,并迅速成为材料科学和凝聚态物理领域最为活跃的研究前沿^[6]。目前,在石墨烯制备方法、性能表征和应用研发等方面,已经取得了显著成果。文中在了解石墨烯功能特性、综述石墨烯制备方法和应用研究现状的基础上,拟分析石墨烯制备和应用研究涉及的表面科学和技术问题,以便进一步探讨目前制约石墨烯工程应用发展的技术“瓶颈”,为石墨烯应用研发提供可借鉴的思路。

1 石墨烯的功能特性

石墨烯是一种神奇的材料,它具有优异的光学、电学、力学和热学等性能。

在光学性能方面,单层石墨烯对可见光的吸收率为2.3%,可以根据石墨烯薄膜的可见光透过率来估算其层数,即:单层石墨烯可见光透过率达97.7%,双层石墨烯可见光透过率为95.4%,随层数增加,可见光透过率按2.3%递减^[1]。石墨烯的光学性质决定了其在光学相关领域的潜在应用。石墨烯薄膜是典型的透明导电薄膜,可以取代氧化铟(ITO)、掺氟氧化锡(FTO)等传统薄膜材料。石墨烯透明导电薄膜可作为敏化太阳能电池和液晶设备的窗口层电极。石墨烯表面经改性后可作为电子受体应用于有机光电器件和超级电容器电极等。当入射光强度超过某一临界值,石墨烯可达到饱和吸收,利用这一性质,石墨烯可用于超快光子学,如光纤激光器等。

在电学方面,石墨烯是室温下导电性最好的材料,电导率可达 10^6 S/m。电子在石墨烯中传输时不易发生散射,迁移率可达 2×10^5 cm²/(V·s),约为硅中电子迁移率的140倍^[7-8]。石墨烯还是一种典型的半金属,电子在石墨烯中的传输显示

出半整数量子霍尔效应和相对论粒子特性,利用该特性,石墨烯的可应用于制作高性能场效应管,使得石墨烯薄膜在电子信息领域具有巨大应用潜力^[9-12]。另外,石墨烯还是一种低噪声的电学材料,可用于化学传感及在电场、磁场或应力状态下的局部探测器,可在大单晶薄板上制备出由石墨烯组成的回路^[13-15]。

在力学性能方面,石墨烯是已知材料中强度和硬度最高的晶体材料,其抗拉强度为125 GPa,弹性模量为1.1 TPa^[16]。石墨烯的强度极限(抗拉)为42 N/m²,而同厚度(约0.335 nm)普通钢的二维强度极限为0.084~0.40 N/m²,也就是说理想石墨烯的强度约为普通钢的100倍。石墨烯可作为1种典型的二维增强相,在复合材料领域具有巨大潜在应用价值。对于强度比世界上最好的钢铁还要高上百倍的石墨烯,如果能加以利用,不仅可以造出纸片般薄的超轻型飞机材料、超坚韧的防弹衣,甚至还可以制作23 000英里长伸入太空的电梯,实现人类坐电梯进入太空的梦想^[17]。

在热学等性能方面,石墨烯的室温热导率约为 5×10^3 W/(m·K),高于金刚石和碳纳米管的热导率,是室温下铜的热导率的10倍以上^[18]。石墨烯的理论比表面积可达2 630 m²/g,用石墨烯制作的微传感器可探测单个原子或分子,可以用于制作高灵敏度的气体传感器和化学传感器等。石墨烯因其特异结构,可以吸附气体分子而作为气体储存材料,石墨烯与锂可形成的多孔复合结构具有极强的储氢能力^[19-22]。

目前研究已经表明,石墨烯在电、光、热、声、磁、力、化学等多方面性能的优异表现,取决于其二维特异结构和化学键,但受其层数和表面状态等因素影响。

2 石墨烯制备中的表面科学问题

制备出结构稳定、形貌和性能可控的石墨烯材料,是实现石墨烯工业化应用的首要问题。近年来,国内外大批学者和科研机构致力于单层石墨烯制备方法和石墨烯批量化制备方法的研究。目前已经可以采用多种技术方法制备石墨烯,并且已经实现了批量化生产。

2.1 石墨烯的制备方法

制备石墨烯主要有2种技术思路:一种是“由

大至小”,即以天然石墨为原料,通过物理或化学剥离/剪切的方法获得单层或多层石墨烯;另一种是“由小至大”,即以含碳化合物为原料,通过化学分解、碳原子结晶生长等途径获得石墨烯。按照制

备石墨烯的原材料的供给状态分类,石墨烯制备方法可以分为固相法、液相法和气相法。具体而言,石墨烯的制备方法已有很多种,表 1 给出了目前研究和生产中采用的几种主要制备方法及其特点。

表 1 石墨烯的制备方法及其特点^[23-33]

Table 1 Preparation methods of graphene and their characteristics^[23-33]

制备方法		原理和特点
固相法	机械剥离法	<ul style="list-style-type: none"> • 用机械力剥离石墨晶体表面,获得石墨烯片层。 • 最早用于制备石墨烯的方法。 • 根据剥离方法的不同,可以细分为微机械剥离法、静电沉积法、转移印刷法、液相超声剥离法、溶剂热剥离法、气流冲击剥离法等。 • 操作简单,石墨晶体结构保持较完好,但制备的石墨烯尺寸不易控制、产率较低,难以实现宏量制备。
	SiC 外延生长法	<ul style="list-style-type: none"> • 通过超高真空、高温加热单晶 SiC 脱出 Si, C 原子重构生成石墨烯片层。 • 可获得大面积、高质量的石墨烯,与半导体工业、集成电路技术有很好兼容性。 • 石墨烯层数控制和大面积合成的重复性问题亟待解决。
液相法	氧化还原法	<ul style="list-style-type: none"> • 以石墨为原料,将石墨进行氧化处理,以便在石墨表面引入含氧官能团,形成能够在溶液中分散的氧化石墨或氧化石墨烯,然后将其在水中剥离,形成稳定的氧化石墨(烯)胶体,最后通过各种还原方法将其还原,得到不同大小和厚度的石墨烯。 • 原料石墨价廉易得、制备过程简单,可实现石墨烯批量生产。 • 制备周期长,产物缺陷多,对性能影响大。
	超声分散法	<ul style="list-style-type: none"> • 直接将石墨或石墨层间化合物(可膨石墨)在具有匹配表面能的有机溶剂中进行超声剥离与分散,再将得到的悬浊液离心分离,去除厚层石墨,即可获得石墨烯。 • 操作步骤较氧化还原法简单,是液相剥离法中最简单的 1 种。 • 可以得到晶化程度较高的石墨烯,但用于分散的有机溶剂与石墨烯结合紧密,不利于后续石墨烯的纯化与转移。
	有机合成法	<ul style="list-style-type: none"> • 利用石墨烯与有机大分子的结构相似性来合成高纯石墨烯晶体。将有机大分子离子化,经质谱仪纯化后再沉积到衬底上,在一定条件下转换成规则的石墨烯超分子结构。 • 典型的“自下而上”的合成方法,可获得具有可控化学和电子特性的石墨烯条带结构。
气相法	化学气相沉积法	<ul style="list-style-type: none"> • 将平面基底(金属薄膜、金属单晶或多晶等)置于高温可分解的前驱体气体中,使碳原子沉积在基底表面形成石墨烯。 • 操作便捷、可控性高,是可制备大面积石墨烯的一种有效方法。与下一步石墨烯的转移与应用紧密结合,目前已成为石墨烯生长领域的主流方法。
	电弧放电法	<ul style="list-style-type: none"> • 在一定压力的缓冲气体中,在两个石墨电极上施加一定大小的电流,当两石墨电极间距达到一定值时产生电弧放电,阳极石墨持续消耗,在阴极和炉壁上沉积石墨烯材料。 • 合成出的石墨烯晶化程度高、缺陷少、导电性好、热稳定性高,可以实现大量合成。

2.2 石墨烯制备涉及的表面科学与技术

除了表 1 中所列的几种石墨烯制备方法,很多研究者还采用其它一些不同方法制备了石墨烯。由于石墨烯是二维材料,因此无论是哪种制

备技术思路和方法,其中均涉及到表面科学和技术问题。这可以从以下几方面进一步分析。

(1)采用适当的表面工程技术方法制备石墨烯。石墨烯可看作二维薄膜材料,一些合成或制备

薄膜的表面技术,例如化学气相沉积技术、外延生长技术、电化学沉积技术等均可以制备出石墨烯材料,这些方法均是常用的表面工程技术,在工业中已经获得了广泛应用,制备石墨烯材料为这些传统表面工程技术提供了新的发展空间和应用方向。同时,这些技术的提升和发展,将为石墨烯材料的高品质或大批量制备和应用发展,提供可选技术途径。

(2)在制备过程中调控石墨烯的表面性质。石墨烯作为二维材料,其2个表面易于和介质分子或原子发生化学键作用,从而影响石墨烯的纯度、层数甚至形态。例如,采用液相法制备石墨烯材料,表面活性剂对石墨烯的分散性等具有显著影响。对十二烷基磺酸钠(SDS)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、聚乙烯醇(PVA)、木质素磺酸钠(SLS)、十六烷基三甲基溴化铵(CrAB)、DNA、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)等不同种类表面活性剂对石墨烯在水中分散性的研究发现,PVP对石墨烯的分散能力最佳。这可能是因为PVP长链中氮和氧原子未成键电子与石墨烯表面悬键的作用较强,易于吸附在石墨烯片层两侧所致;而其他表面活性剂的长链烷基与石墨烯表面的作用相对较弱,不利于石墨烯在水溶液中分散。利用高浓度石墨烯分散液可以在气液界面进行自组装形成石墨烯膜,具有良好的潜在应用价值^[34]。同时,采用不同官能团对石墨烯表面进行功能,可以调控石墨烯表面性质,这方面的研究成果已经很多。

(3)对石墨烯支撑基底表面特性进行调控。采用特定制备方法所制备的石墨烯的纯度、层数和平面尺寸,除了受制备工艺参数影响外,还受制备时

所用基板的表面特性或石墨烯与所处液体介质特性的匹配性等因素的影响。例如,采用外延生长方法在SiC或Si基底表面制备石墨烯薄膜,需要对基底表面进行调控;采用化学气相沉积方法在Cu或Ni基底表面制备石墨烯时,石墨烯的层数和结构完整性与Cu或Ni基底表面状态密切相关。

从上述分析可以看出,在石墨烯制备过程中,无论是采用物理方法还是化学方法,时刻需要关注“表面”问题,调控好石墨烯自身表面性质和石墨烯依托衬底或介质环境的表面特性,才能制备出理想的石墨烯材料。

3 石墨烯应用中的表面工程问题

3.1 石墨烯应用

正如前文所述,石墨烯在很多领域已经获得初步应用或具有巨大应用潜力。表2给出了石墨烯一些可能的应用领域和应用实例。由表2可以看出,石墨烯在能源、微电子、化工、医学、机械等广泛领域具有良好应用前景。例如:由于比表面积大和导电性好,石墨烯可以作为电池电极材料以提高电池效率;石墨烯具有优异的氢气吸附特性,可望在储氢材料领域得到应用。石墨烯基复合材料的渗流值与纳米碳管聚苯乙烯复合材料相当,并具有高导热性和高强度等特点,可以作为导电塑料用于太阳能电池板或计算机中的散热部件。氧化石墨烯可以组装成高强度、高硬度、高韧性的石墨烯纸,为其在超级电容器、分子存储材料及性能可控的渗透膜等方面的应用奠定基础^[35-38]。

表2 石墨烯的可能应用领域及实例^[35-50]

Table 2 Possible applications and examples of graphene^[35-50]

应用领域	利用的石墨烯特性	典型(可能的)产品
化学电源: 电极材料	高比表面积和优异导电性,与有机材料兼容	锂离子电池、超级电容器、燃料电池、太阳能电池
微电子	优异的电学特性	室温弹道场效应管、石墨烯集成电路、石墨烯存储器
化学传感器	pH传感器:表面的含氧基团可与水及OH ⁻ 形成氢键;气体分子传感器:表面可吸附气体分子。	生物传感器、H ₂ 传感器
催化剂	二维表面结构,作为理想的模板担载催化剂	Pd-石墨烯催化剂、石墨烯/氧化石墨烯催化剂
气体储存材料	良好的吸附性能	氢能汽车
生物医药	比表面积大,生物相容性好	药物载体、生物传感器
多功能复合材料	优异的力学、光、电、磁性能,易成型加工性	石墨烯/聚合物功能复合材料; 石墨烯/金属复合材料。
石墨烯筛子	多孔结构过滤分子、离子	海水淡化反渗透膜

石墨烯的应用潜力来源于其二维结构所决定的材料自身性能。石墨烯因其特异的二维结构而具有多方面优异性能。石墨烯在各领域应用中所依赖的性能与其层数、二维表面吸附官能团和层间掺杂物质具有密切关系,也就是说,石墨烯通过其原子与表面所接触物质之间的相互作用调控其自身功能。

3.2 石墨烯表面性质

石墨烯的性质受自身表面状态影响显著。例如,纯净石墨烯具有双疏特性,在水和有机溶剂中都不易分散,但是氧化石墨烯存在亲水基团,具有很好的亲水性,容易在水中分散,能够以单片的形式分散在水中形成胶体溶液;通过对氧化石墨烯上的官能团进行化学修饰,可以使石墨烯很好分散在有机溶剂中,甚至可以使其既能分散于水中又能分散于有机溶剂中的石墨烯材料^[51-53]。纯净石墨烯具有良好的导电性能,石墨烯表面含有官能团时会降低其导电性等物理性能。因此,在石墨烯应用研发中,应重点围绕石墨烯“表面”性质开展深入研究。

3.3 石墨烯表面功能化方法

石墨烯能够以单层石墨烯、多层石墨烯、石墨烯纸、石墨烯条带、石墨烯掺杂复合材料、石墨烯增强复合材料等不同形态和不同尺度实现其功能应用。无论石墨烯以何种尺度和形态应用,都是希望能够通过对其“表面”的净化或功能化实现其功能调控。

在目前的应用研发中,微电子、化学、物理等领域的研究者注重石墨烯表面结构及其与吸附或掺杂物质之间的微观相互作用和性能协同作用,能源、材料、机械等领域的研究者更加关注石墨烯构成的宏观材料的宏观性能。这就需要不同领域研究者相互借鉴,大力合作,共同推进石墨烯应用技术和产品研发。

4 石墨烯复合材料制备和应用中的“表面”问题

随着低成本大规模制备石墨烯技术的发展,石墨烯的应用潜力也不断被挖掘出来,并且石墨烯的应用越来越受到重视。其中,复合材料是石墨烯有望最快得到工程应用的方向之一^[54]。石墨烯因其优异的力学性能以及热学和电学等功能性能,常被用作复合材料中的增强相和功能相。

在石墨烯复合材料中,石墨烯因其独特的二维结构而具有完全开放的表面,可以与聚合物、金属、陶瓷之间产生很强的相互作用,也就是说,既可以把石墨烯与聚合物复合,制备出石墨烯/聚合物纳米复合材料,也可以把石墨烯与金属、陶瓷等复合,制备出石墨烯/无机纳米复合材料。

4.1 石墨烯/无机纳米复合材料

石墨烯/无机纳米复合材料是近几年围绕石墨烯应用研究而新兴的研究热点。通过水热合成凝胶方法、CVD方法、自组装方法、氧化-还原方法等不同方法,可以制备石墨烯/金属、石墨烯/富勒烯、石墨烯/碳纳米管、石墨烯/硫化物、石墨烯/氧化物等不同种类不同功能的复合材料。通过对石墨烯进行表面功能化改性,可以调控其表面的化学缺陷,例如表面羟基、羰基、环氧基等,这些化学缺陷能够作为金属生长的成核中心,达到控制金属生长的目的。例如,石墨烯表面上的碳空穴和含氧官能团能够分散并稳定亚纳米Pt团簇,使得石墨烯承载的Pt催化剂在甲醇氧化等反应中表现出优异的催化性能。由于石墨烯具有优异的导电性、导热性和结构稳定性,同时石墨烯对承载金属催化剂的电子改性作用,石墨烯承载催化体系表现了出许多特殊的催化活性^[55-57]。

4.2 石墨烯/聚合物纳米复合材料

石墨烯/聚合物纳米复合材料是石墨烯复合材料方面起步较早的研究领域。大量研究已经证明,石墨烯的加入可以显著改善聚合物材料的力学性能、光学性能、导电和导热性能。根据功能需要,可以采用不同方法制备石墨烯/聚合物纳米复合材料。

为增强石墨烯复合材料的宏观力学性能,首先需要增强石墨烯与基体之间的结合,石墨烯两侧都可与聚合物结合,且具有高比表面积,提高其剪切强度。化学修饰石墨烯的羟基等含氧基团可以有效地与聚合物形成化学键,从而提高石墨烯与聚合物基体之间载荷的传递。例如,在PMMA中加入质量分数约1%的石墨烯可以使其弹性模量提高80%、断裂强度提高20%^[58]。对石墨烯/聚合物复合材料的力学性能增强效果的研究表明,随着石墨烯分散性的提高,复合材料弹性模量显著提高,且提高幅度依赖于石墨烯与基体的相对模量。特别是在石墨烯/环氧树脂复合材料中,由于二者模量相差较大,石墨烯对材料力学性能

提升效果更加显著^[59]。在聚丙烯腈加入质量分数1%的功能化石墨可以使其玻璃化转变温度提高40℃,而在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)加入质量分数0.05%的功能化石墨可以使其玻璃化转变温度提高40℃^[25]。

在石墨烯/聚合物导电复合材料中,由于聚合物电导率低($10^{-18} \sim 10^{-13}$ S/cm)、石墨烯电导率很高(6000 S/cm),因此其复合材料电导率与石墨烯添加量密切相关。针对石墨烯/环氧树脂导电复合材料,当石墨烯体积分数超过2%时,复合材料导电性发生突变,比环氧树脂电导率提高了8个数量级;同时,石墨烯/环氧树脂复合材料具有高介电常数和介电损耗,可以用作X波段(8~12 GHz)范围的电磁屏蔽材料,其电磁屏蔽性能随着石墨烯质量分数在0.1%~15%范围内添加量增加而提高,当石墨烯添加量为15%时,复合材料电磁屏蔽效果达到了21 dB^[60]。

由上述分析不难得出,在石墨烯复合材料制备和应用中,在掌握石墨烯特性、明确应用目标的基础上,应重点研发石墨烯复合材料的制备技术与工艺方法。在此方面,应重点探讨石墨烯与基体相聚合物、金属或陶瓷之间的化学性匹配,即:一方面开展微纳观层面的研究,研究石墨烯表面改性或表面官能化技术、石墨烯与基体相材料作用行为等;一方面开展宏观层面的研究,研究石墨烯添加量、添加方法以及复合材料制备工艺等对复合材料性能的影响。

5 结束语

石墨烯的诸多神奇特性,引起了不同学科领域对石墨烯的研究热潮。目前和今后几年时间,研究重点将仍在于改进石墨烯及其复合材料制备方法,实现石墨烯及其相关产品的高质量低成本批量化制备,这也是促进石墨烯工程化应用的重点所在。同时,在石墨烯制备和应用方面,无论采用哪种制备方法、在哪个领域应用,对石墨烯表面性质进行控制都是技术关键,也就是说,突破石墨烯相关的表面科学和技术问题,将会促进石墨烯应用发展。随着化学家和材料学家等不同领域学者和工程师的共同努力,人们可以相信,石墨烯应用时代会早日到来。

参考文献

[1] Geim A K, Novoselov K S. The rise of grapheme [J]. Na-

ture Materials, 2007 (6): 183-191.

- [2] Novoselov K S, Geim A K, Morozovsz, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. Science, 2004, 306(5696): 666-669.
- [3] Geim A K. Graphene prehistory [J]. Physica Scripta. 2012 (T146): 014003.
- [4] Novoselov K S, Geim A K, Morozovsz, et al. Two-dimensional gas massless dirac fermions in graphene [J]. Nature, 2005(438): 197-200.
- [5] Zhang Y B, Tan Y W, Stormer H L, et al. Experimental observations of the quantum Hall effect and berry's phase in graphene [J]. Nature, 2005(438): 201-204.
- [6] 成会明,任文才. 石墨烯 [M]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 2008: 33-38.
- [7] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, et al. Fine structure constant defines visual transparency of grapheme [J]. Science, 2008, 320(5881): 1308.
- [8] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene [J]. Solid State Commun, 2008, 146(9/10): 351-355.
- [9] 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): 707-710.
- [10] Son Y W, Cohen M L, Louie S G. Half-metallic graphene nanoribbons [J]. Nature, 2006, 444(7117): 347-349.
- [11] Novoselov K S, Jiang Z, Zhang Y, et al. Room-temperature quantum Hall effect in graphene [J]. Science, 2007, 315(5817): 1379.
- [12] Szafrank B N, Schall D, Otto M, et al. High on/off ratios in bilayer graphene field effect transistors realized by surface dopants [J]. Nano Letters, 2011, 11(7): 2640-3.
- [13] Avouris P, Chen Z, Perebeinos V. Carbon-based electronics [J]. Nature Nanotechnology, 2007, 2(10): 606-613.
- [14] Wang Z F, Shi Q W, Li Q, et al. Z-shaped graphene nanoribbon quantum dot device [J]. Applied Physics Letter, 2007, 91(5): 053109.
- [15] Liang X, Fu Z, Chou S Y. Graphene transistors fabricated via transfer-printing in device-active areas on large wafer [J]. Nano Letters, 2007, 7(12): 3840-4.
- [16] Chen J H, Ishigami M, Jang C, et al. Printed graphene circuits [J]. Advanced Materials, 2007, 19(21): 3623-7.
- [17] Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene [J]. Science, 2008, 321(5887): 385-388.
- [18] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, et al. Graphene-based composite materials [J]. Nature, 2006, 442(7100): 282-286.
- [19] 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.
- [20] Stoller M D, Park S, Zhu Y, et al. Graphene-based ultracapacitors [J]. Nano Letters, 2008, 8(10): 3498-502.

- [21] Schedin F, Geim A K, Morozov S V, et al. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene [J]. *Nature Mater*, 2007, 6(9): 652-655.
- [22] Dimitrakakis G K, Tylianakis E, Froudakis G E. Pillared grapheme: A new 3-D network nanostructure for enhanced hydrogen storage [J]. *Nano letters*, 2008, 8(10): 3166-70.
- [23] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, et al. Two dimensional atomic crystals [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2005, 102(30): 10451-3.
- [24] 陈永胜, 黄毅. 石墨烯——新型二维碳纳米材料 [M]. 北京: 科学出版社, 2013.
- [25] 朱宏伟, 徐志平, 谢丹. 石墨烯——结构、制备方法与性能表征 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2011.
- [26] Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite [J]. *Nature Nanotechnology*, 2008(3): 563-568.
- [27] Soldano C, Mahood A, Dujardi E. Production, properties and potential of graphene [J]. *Carbon*, 2010, 48(8): 2127-50.
- [28] Suemitsu M, Miyamoto Y, Handa H, et al. Graphene formation on a 3C-SiC (111) thin film grown on Si (110) substrate [J]. *Journal of Surface Science Nanotechnology*, 2009(7): 311-313.
- [29] Obratsov A N. Chemical vapour deposition: making graphene on a large scale [J]. *Nature Nanotechnology*, 2009(4): 212-213.
- [30] Tung V C, Allen M J, Yang Y, et al. High-throughput solution processing of large-scale graphene [J]. *Nature Nanotechnology*, 2009(4): 25-29.
- [31] Guo H L, Wang X F, Qian Q Y, et al. A green approach to the synthesis of graphene nanosheets [J]. *ACS Nano*, 2009, 3(9): 2653-9.
- [32] Subrahmanyam K S, Panchakarla L S, Govindaraj A, et al. Simple method of preparing graphene flakes by an arc-discharge method [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(11): 4257-9.
- [33] Zhang W, Cui J, Tao C A, et al. A strategy for producing pure single-layer graphene sheets based on a confined self-assembly approach [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 121(32): 5978-82.
- [34] 魏伟, 吕伟, 杨全红. 高浓度石墨烯水系分散液及其气液界面自组装膜 [J]. *新型炭材料*, 2011, 26(1): 36-40.
- [35] Arico A S, Bruce P, Scrosati B, et al. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices [J]. *Nature Materials*, 2005(4): 366-377.
- [36] Devaraj S, Munichandraiah N. Effects of crystallographic structure of MnO₂ on its electrochemical capacitance properties [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(11): 4406-17.
- [37] Chen S, Zhu J, Wu X, et al. Graphene oxide-MnO₂ nanocomposites for supercapacitors [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(5): 2822-30.
- [38] Georgiou T, Jalil R, Belle B D, et al. Vertical field-effect transistor based on graphene - WS₂ heterostructures for flexible and transparent electronics [J]. *Nature Nanotechnology*, 2013, 8(2): 100-103.
- [39] Bae S, Kim S J, Shin D, et al. Towards industrial applications of graphene electrodes [J]. *Physica Scripta*, 2012 (T146): 014024.
- [40] Ang P K, Chen W, Wee A T S, et al. Solution-gated epitaxial graphene as pH sensor [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(44): 14392-3.
- [41] Fowler J D, Allen M J, Tung V C, et al. Practical chemical sensors from chemically derived graphene [J]. *ACS Nano*, 2009, 3(2): 301-306.
- [42] Sundaram R S, Navarro C G, Kern K, et al. Electrochemical modification of grapheme [J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(16): 3050-3.
- [43] Scheuermann G M, Rumi L, Steurer P, et al. Palladium nanoparticles on graphite oxide and its functionalized graphene derivatives as highly active catalysts for the Suzuki-Miyaura coupling reaction [J]. *Journal of the American Chemistry Society*, 2009, 131(23): 8262-70.
- [44] Ghosh A, Subrahmanyam K S, Rao C N R, et al. Uptake of H₂ and CO₂ by graphene [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(40): 15704-7.
- [45] Liu Z, Robinson J T, Sun X M, et al. PEGylated nanographene oxide for delivery of water-insoluble cancer drugs [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(33): 10876-7.
- [46] Rao C N R, Sood A K, Subrahmanyam K S, et al. Graphene: the new two-dimensional nanomaterial [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(42): 7752-7.
- [47] David C T, Jeffrey C G. Water desalination across nanoporous graphene [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(7): 3602-8.
- [48] Merchant C A, Healy K, Wanunu M, et al. DNA translocation through graphene nanopores [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(8): 2915-21.
- [49] 苏庆, 张晓倩, 于明朗, 等. 高疏水及超粘着性石墨烯薄膜的制备与表征 [J]. *中国表面工程*, 2012, 25(1): 83-88.
- [50] 谈述战, 周厚强, 刘毅, 等. 石墨烯的特性及应用进展 [J]. *国外塑料*, 2013, 31(7): 36-42.
- [51] Park S, Ruoff R S. Chemical methods for the production of graphenes [J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4(4): 217-224.
- [52] Stankovich S, Piner R D, Nguyen S T, et al. Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets [J]. *Carbon*, 2006, 44(15): 3342-7.
- [53] Xu C, Wu X D, Zhu J W, et al. Synthesis of amphiphilic graphite oxide [J]. *Carbon*, 2008, 46(2): 386-389.
- [54] 雷定峰, 马文石. 石墨烯/聚硅氧烷复合材料的研究进展 [J]. *材料导报*, 2013, 27(Z1): 245-248.
- [55] Wang X, Zhu J W. Graphene-metal particle nanocomposites [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(50): 19841-5.

- [56] Scheuermann G M, Rumi L, Steurer P, et al. Palladium nanoparticles on graphite oxide and its functionalized graphene derivatives as highly active catalysts for the Suzuki-Miyaura coupling reaction [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(23): 8262-70.
- [57] Yoo E, Okata T, Akita T, et al. Enhanced electrocatalytic activity of Pt sub-nanoclusters on graphene nanosheet surface [J]. Nano Letters, 2009(9): 2255-9.
- [58] Ramanathan T, Abdala A A, Stankovich S, et al. Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites [J]. Nature Nanotechnology, 2008, 3(6): 327-331.
- [59] Kim H, Abdala A A, Macosko C W. Graphene/polymer nanocomposites [J]. Macromolecules, 2010, 43(16): 6515-30.
- [60] Liang J J, Wang Y, Huang Y, et al. Electromagnetic interference shielding of graphene/epoxy composites [J]. Carbon, 2009, 47(3): 922-925.

作者地址: 北京市丰台区杜家坎 21 号 100072
 装甲兵工程学院再制造技术重点实验室
 Tel: (010) 6671 7144
 E-mail: syd422@vip.sohu.com

 • 本刊讯 •

《中国表面工程》期刊 13 篇论文获奖

2013 年,本刊 11 篇论文获中信所“领跑者 5000——中国精品科技期刊顶尖论文”称号,5 篇论文获中国机械工程学会优秀论文奖。这其中有 3 篇论文同时获得 2 个奖项。

“领跑者 5000——中国精品科技期刊顶尖论文”是由中国科学技术信息研究所按照一定的评价指标在中国精品科技期刊 2007~2012 年所刊载的论文中遴选的优秀学术论文。中国机械工程学会优秀论文奖每 2 年授予 1 次,由中国机械工程学会科技奖评审委员会评审。

本刊获奖的作者及其论文如下(其中第 7、8、9 这 3 篇论文同时获得 2 个奖项):

- 1) 徐滨士,刘世参,史佩京. 再制造工程的发展及推进产业化中的前沿问题 [J]. 中国表面工程, 2008, 21(1): 1-5.
- 2) 赵景茂,陈胜利,赵旭辉,等. 铈盐在电场作用下对 LY12 铝合金阳极氧化膜的封闭作用 [J]. 中国表面工程, 2008, 21(1): 28-32.
- 3) 张嗣伟. 我国摩擦学工业应用的节约潜力巨大——谈我国摩擦学工业应用现状的调查 [J]. 中国表面工程, 2008, 21(2): 50-52.
- 4) 李长久. 中国冷喷涂研究进展 [J]. 中国表面工程, 2009, 22(4): 5-14.
- 5) 秦铁男,马立群,刘敏基,等. 非金属材料表面化学镀中活化工艺的改进及发展方向 [J]. 中国表面工程, 2010, 23(1): 69-74.
- 6) 徐滨士. 中国再制造工程及其进展 [J]. 中国表面工程, 2010, 23(2): 1-6.
- 7) 徐滨士,谭俊,陈建敏. 表面工程领域科学技术发展 [J]. 中国表面工程, 2011, 24(2): 1-12.
- 8) 朱胜,姚巨坤. 装备再制造设计及其内容体系 [J]. 中国表面工程, 2011, 24(4): 1-6.
- 9) 崔爱永,胡芳友,回丽,等. 钛基梯度功能涂层组织和腐蚀行为研究 [J]. 中国表面工程, 2011, 24(5): 18-21.
- 10) 魏荣华,李灿民. 美国西南研究院等离子全方位离子镀膜技术研究及实际应用 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(1): 1-10.
- 11) 李灿民,魏荣华. 等离子增强磁控溅射沉积 Ti(Al)基纳米复合涂层在铸铝模具上的应用 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(2): 1-7.
- 12) 万珍平,赵小林,汤勇,等. LED 芯片取光结构研究现状与发展趋势 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(3): 6-12.
- 13) 王仁智. 金属材料的喷丸强化原理及其强化机理综述 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(6): 1-9.