评述

石墨烯制备与功能化应用的研究进展

于琦^{1,2*}, 梁锦霞^{2,3}

1. 陕西理工大学材料学院; 陕西省催化基础与应用重点实验室, 汉中 723001

2. 清华大学化学系, 北京 100084

3. 贵州师范学院; 贵州省纳米材料模拟与计算重点实验室, 贵阳 550018

*通讯作者, E-mail: kukukoko2004@163.com

收稿日期: 2017-04-30; 接受日期: 2017-06-01; 网络版发表日期: 2017-08-31

国家自然科学基金(编号: 51502166)资助项目

摘要 石墨烯作为新型二维原子晶体已掀起了科学界的研究热潮. 近年来, 石墨烯的研究与产业化发展持续升温, 相关材料的制备方法层出不穷. 但是, 关于石墨烯的可控性生长和功能化应用仍有待于进一步探索, 石墨烯的工业化规模生产与相关器件的有效开发成为当前研究的难点和挑战. 本文重点阐述了近两年石墨烯领域的最新进展, 总结了石墨烯材料的新型制备方法, 分析了石墨烯器件的功能化应用, 并对石墨烯行业的应用前景与发展趋势进行了展望.

关键词 石墨烯, 制备, 功能化应用, 综述

1 引言

2004年, 英国曼彻斯特大学的科学家Geim和Novoselov等^[1]采用机械剥离法成功地制备出单层稳定石墨烯, 推翻了物理学中“二维结构在非绝对零度状态无法稳定存在”的理论, 两人因此获得了2010年诺贝尔物理学奖. 石墨烯是一种由碳原子沿六边形晶格整齐排布, 并向二维空间无限延伸的晶体材料. 这种完美的晶体结构使其展现出许多优异的性质^[2-6]. 例如, 石墨烯具有超常的比表面积($2630\text{ m}^2/\text{g}$)^[7]、高电子迁移率($2\times 10^5\text{ cm}^2/(\text{V s})$)^[8]与热导率($5000\text{ W}/(\text{m K})$)^[9]、良好的化学稳定性等. 因此, 石墨烯在储能电池^[10,11]、电子信息^[12,13]、生物医学^[14]及半导体材料^[5]等领域有着潜在的应用前景.

石墨烯以其独特的结构和优异的性能, 在国内外

引起了广泛关注^[15-26]. 2006~2011年, 美国国家自然科学基金对石墨烯电容器、纳米器件等相关领域资助项目达200余项. 英国已将石墨烯列为国家重点支持的新兴技术之一, 投入5000万英镑开展石墨烯技术研发与商业应用. 欧盟委员会称石墨烯为“未来新兴技术”, 并提供10亿欧元项目资助. 韩国从2012年起资助2.5亿美元投资石墨烯项目, 用于其技术与应用开发. 2016年, 我国将石墨烯列入“国民经济和社会发展的第十三个五年规划纲要”中, 鼓励并支持石墨烯相关领域的发展.

石墨烯应用的前提是探索大尺寸、低成本、工业化的石墨烯制备方法^[23,27-32], 完善石墨烯相关器件的制备, 有效调控技术. 目前, 实验室制备石墨烯手段日益成熟, 但面临产物缺陷大、杂质含量高、可加工性差等问题, 这些问题成为其产业化研发的瓶颈. 同

引用格式: 于琦, 梁锦霞. 石墨烯制备与功能化应用的研究进展. 中国科学: 化学, 2017, 47: 1149-1160

Yu Q, Liang J. Progress in preparation and functionalization of graphene. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 1149-1160, doi: 10.1360/N032017-00078

时,目前面临的另一个问题是如何充分发挥石墨烯优异的物理化学性质而将其实现功能化应用,制备出石墨烯基功能化器件,以满足当今对柔性电子器件、功能结构材料、微型集成电路、轻量便携装置等相关领域的需求。

本文对近两年来石墨烯领域一些代表性制备新方法与功能化应用进行了分析,并对石墨烯领域的应用前景与发展趋势进行了展望。我国有丰富的石墨矿产资源,各级政府也对开发石墨矿及石墨烯产品研究加大了投入。因此,把握石墨烯领域前沿及其面临的科学技术问题,对于科学规划和进一步深入研究具有重要意义。

2 研究背景概述

本文通过近几年石墨烯相关论文、专利、项目的发展脉络,对石墨烯领域的演化趋势及发展动态进行了分析。由于该领域发展迅速,科技论文的数量巨大,本文只局限于石墨烯的制备方法与功能化应用相关领域进行述评。

2010~2016年共发表石墨烯SCI相关论文140206篇(来源于Web of science数据库),从列举部分石墨烯ESI高被引论文(表1)可以看出,石墨烯的制备与应用已成为当前该领域的研究热点,制备方法上的创新改进为石墨烯的应用开发提供了原料基础。例如,石高全等^[33]

表1 部分石墨烯ESI高被引论文

论文题目	作者	发表杂志	被引频次
化学还原法生长石墨烯基纳米片 ^[39]	Stankovich, 等	<i>Carbon</i>	6337
大尺寸生长石墨烯薄膜用做可折叠透明电极 ^[40]	Kim, 等	<i>Nature</i>	5176
碳纳米管展开生成石墨烯纳米带 ^[41]	Kosynkin, 等	<i>Nature</i>	1727
溶液还原氧化石墨烯薄膜制备透明半导体 ^[42]	Becerril, 等	<i>ACS Nano</i>	1602
氮掺杂石墨烯作为燃料电池中氧还原过程的高效无金属电催化剂 ^[43]	Qu, 等	<i>ACS Nano</i>	1592
石墨烯和碳纳米材料的热性能 ^[44]	Balandin	<i>Nat. Mater.</i>	1488
石墨烯与氧化钴结合作为锂离子电池的负极以增加电池容量和循环性能 ^[38]	Wu, 等	<i>ACS Nano</i>	1260
化学气相沉积氮掺杂石墨烯的合成与电学性能 ^[37]	Wei, 等	<i>Nano Lett.</i>	1258
化学气相沉淀法制备三维柔韧导电石墨烯 ^[34]	Chen, 等	<i>Nat. Mater.</i>	1218
基于石墨烯材料的超级电容 ^[36]	Wang, 等	<i>J. Phys. C. C</i>	1189
二氧化钛-石墨烯复合物高效率光催化剂 ^[35]	Zhang, 等	<i>ACS Nano</i>	1187
激光划片高性能柔性石墨烯基电化学电容器 ^[45]	Kady, 等	<i>Science</i>	1187
水热法自组装生长石墨烯基水凝胶 ^[33]	Xu, 等	<i>ACS Nano</i>	1166

采用水热法自组装生成石墨烯基水凝胶, 此一步法生成的水凝胶具有优异的生物相容性, 在药物传输、仿生纳米材料、生物结构支架及纳米电容器等技术领域有广阔的应用前景. 成会明等^[34]用化学气相沉积法制备出内部交联的三维石墨烯泡沫, 其柔韧性、高导电性可适用于折叠电子设备中. 李景虹等^[35]以水热法制备出具有高效光降解性能的二氧化钛-石墨烯复合材料, 为有机染料的光催化测试提供了新的途径. 陈永胜等^[36]采用水合肼还原氧化石墨烯方法制备了石墨烯超级电容器, 该电容器具有能量密度高、使用周期长、循环次数高等特点, 在能源领域具有良好的潜在应用. 刘云圻等^[37]采用化学气相沉积法合成了氮掺杂石墨烯, 测试表明, 氮掺杂可以有效地影响石墨烯的电学性能. 任文才等^[38]将氧化钴与石墨烯结合用作高性能锂离子电池的负极材料, 可有效提高锂离子电池容量, 具备良好的循环稳定性.

近年来, 石墨烯应用技术研发竞争日益激烈, 行业优势逐步体现, 图1和2分别为2010~2016年我国石墨烯领域专利及国家自然科学基金委员会项目资助情况(数据来源于国家知识产权局与国家自然科学基金委), 从数据可知, 石墨烯相关专利呈现爆发式增长, 与石墨烯有关的项目也由成长期向成熟期跨越. 其应用研究热点领域包括石墨烯电极材料、太阳能电池、半导体材料、功能传感器、柔性触摸屏等.

3 石墨烯材料的研究进展

3.1 石墨烯材料的制备方法

石墨烯传统的制备方式可采用物理或化学法^[8],

图1 我国石墨烯专利数目一览表(2010~2016年) (网络版彩图)

图2 石墨烯相关国家基金委项目一览表(2010~2016年) (网络版彩图)

物理法优点是操作简单, 以机械剥离等物理方式制备的石墨烯纯度较高、缺陷较少, 但缺点是耗时长、产率低等, 因此物理法不适用于工业化生产. 2007年, Stankovich等^[39]采用氧化-还原法成功制备出单层石墨烯, 之后此法被广泛应用于实验室制备中. 目前, 化学气相沉积法(CVD)^[46]、晶体外延^[47]等方法也常用于制备石墨烯材料. 为区别于传统方式, 本文将列举近两年石墨烯领域的一些前沿制备手段, 并对各种新型途径加以简单评述.

液相剥离石墨化合物是一种常用的石墨烯制备方法, 但此方法超声时会在石墨烯晶格中引入大量结构缺陷, 添加表面活性剂过多也会影响石墨烯的进一步应用. 此外, 由于疏水效应, 石墨烯的分散性较差, 在无表面活性剂时很难制备出大尺寸石墨烯材料. 鉴于此, Bepete等^[48]报道了一种无需添加表面活性剂的水溶液制备石墨烯方法(图3), 该方法操作简单, 只需要将 KC_8 分散在四氢呋喃的脱气水溶液中, 将有机溶剂蒸发即可, 此过程中石墨烯化合物将空气中的氧气还原, 自身被氧化成石墨烯转移到水溶液中, 制备出的石墨烯可以单层形式高浓度存在于水中并可保存数月之久, 对其在药物传输、电池产品及催化材料等领域的应用起到重要推动作用.

北京大学彭海琳等^[49]采用CVD法快速制备大面积单晶石墨烯薄膜, 生长速度最高可达 $60 \mu\text{m/s}$, 为石墨烯的工业化生产提供了较好的借鉴思路. 纽伦堡埃朗根大学Hirsch等^[50]利用还原石墨化合物作为前驱体, 通过苯腈还原性插层石墨烯技术, 在 SiO_2 基底上生成无缺陷的高品质单层石墨烯薄膜. 此方法具有条件温和、可批量化制备等优点. 美国罗格斯大学的Chhowalla等^[51]利用家用微波炉制备出了石墨烯, 在

图3 (a) 表面清洁单层石墨烯水溶液制备示意图; (b) 表面清洁单层石墨烯水溶液照片; (c) 单层石墨烯紫外可见吸收光谱^[48] (网络版彩图)

1 kW微波功率下, 将氧化石墨烯中氧官能团进行分解和有序重构, 实现了不含氧官能团的石墨烯的制备, 是石墨烯研究领域的一大进步。

制备石墨烯气凝胶的难点是如何在低浓度下生成高取向液晶。清华大学的石高全等^[52]以KOH填加至氧化石墨烯水溶液的形式, 在较低浓度下驱使氧化石墨烯形成高取向液晶, 再经水热法, 并干燥处理后成功制备出了石墨烯气凝胶(图4)。实验表明, 该气凝胶具有良好的压缩回弹性, 可应用于形变传感器等装置。

石墨烯的优良导电性使其成为理想的超级电容器材料, 但氧化-还原法制备石墨烯过程中, 因填充高腐蚀性试剂, 并引入大量的结构缺陷使其导电性降低。中国科学院李江寿等^[53]采用自蔓延高温合成制备出分布均匀的介孔石墨烯结构(图5), 其独特的内部连接框架展现出极高的循环稳定性, 为制备高品质石墨烯另辟新径, 可应用在手机电源、电动储能设备及电容器等领域。

浙江大学高超等^[54]采用连续化湿法纺丝技术成功研制出石墨烯纤维织物(图6)。该织物在无添加黏接

剂的情况下, 以氧化石墨烯纤维间互相交融方式在结点处融为一体, 经高温石墨化处理展现出优异的导热性、电导性及结构稳定性, 并借助无纺布的结构模式随机拼接成网络结构, 有利于大规模生产。

3.2 石墨烯材料的功能器件

随着电子器件高度集成化、轻量化、便携化和柔性化概念的不断发展, 迫切需要开发一种高储能密度的微型功能器件, 中国科学院大连化学物理研究所吴忠帅等^[55]在柔性化石墨烯基超级电容器的研究中取得了重要进展, 成功制备出二维纳米片-石墨烯叠层复合薄膜(图7(a)), 该课题组曾在前期工作中利用离子体还原法与光刻技术, 生产出高功率石墨烯基微型超级电容器(图7(b))^[56]; 之后, 采用交替堆积法合成出高密度、高导电性的石墨烯聚合物薄膜, 用于制备微型柔性超级电容器(图7(c))^[57]; 此后, 该课题组又采用喷涂法生成导电性良好的石墨烯聚合物薄膜, 可应用在超薄打印、具备交流线性滤波性能的超级电容器中(图7(d))^[58], 对未来的微型电子功能器件应用起到至关

图 4 (a) 氧化石墨烯液晶的偏光显微镜照片; (b) 石墨烯气凝胶结构图(图中1、2位置分别对应图(c), (d)电镜照片); (c), (d) 气凝胶的扫描电镜图^[49] (网络版彩图)

图 5 (a) 自蔓延高温合成法反应示意图; (b) 左: 制备过程中MgO诱导石墨烯生长; 右: MgO分隔在石墨烯层片中^[53] (网络版彩图)

重要的推动作用。

传统的信息存储装置由特殊设计的电子器件组成, 但具有发热量大、能源外置等缺点。人脑中的记忆是由生物膜中的生物电信号产生的, 对此可提供一个信息储存新思路。北京理工大学曲良体等^[13]利用氧

化石墨烯纳米带尺寸的限制, 将其层叠排列于多层薄膜中(图8), 形成一种自行供电的信息储存装置。与传统的电阻开关存储器相比, 具有较低的误读概率, 读写次数超过1000次。因此, 在信息存储装置中具有很高的应用潜力。

图6 (a) 湿法纺丝法生成氧化石墨烯纤维织物; (b) 氧化石墨烯纤维织物干燥化处理; (c) 将氧化石墨烯纤维织物填加在乙醇与水的混合液中; (d) 融合自组装氧化石墨烯; (e) 褐色氧化石墨烯无纺布织物; (f) 高温石墨化处理生成黑色石墨烯无纺布^[54] (网络版彩图)

图7 (a) 二维噻吩纳米片-石墨烯薄膜电镜结构图^[55]; (b) 甲烷等离子体还原技术制备石墨烯基微型超级电容器^[56]; (c) 交替堆积法合成高导电石墨烯聚合物薄膜^[57]; (d) 喷涂法生成的石墨烯聚合物薄膜^[58] (网络版彩图)

结合石墨烯超高导电性、导热性与玻璃高透光性等优异性能, 北京大学刘忠范等^[59]采用CVD法成功制备出石墨烯玻璃(图9)。通过对反应条件的精确调控,

克服玻璃表面催化裂解前驱体能力低、碳碎片迁移能力弱等难题, 在玻璃表面实现了高品质石墨烯薄膜的可控生长^[60]。此方法制备的石墨烯玻璃具有界面接触

图 8 (a) 具有含氧集团的氧化石墨烯纳米带(GOR); (b) 二维的GOR-N网络; (c) 氧化石墨烯纳米带堆叠薄膜; (d) 含氧集团在GOR-NM中形成离子浓度梯度^[13]

图 9 石墨烯/h-BN共分离生长过程示意图^[59] (网络版彩图)

性良好、表面无污染等优势,可用作变色窗口、防雾窗口等.此外,石墨烯玻璃的均匀性良好,因而将光催化剂负载到石墨烯玻璃表层时可有效提高催化效率.

3.3 石墨烯材料的应用前景

目前,石墨烯的研究与应用开发持续升温,石墨和石墨烯有关材料广泛应用于电池电极材料、半导体器件、透明显示屏、传感器、电容器、晶体管等方面.本文对现阶段石墨烯材料的应用前景与发展趋势进行了分析.

3.3.1 石墨烯电池

目前,传统锂电池的发展正处于瓶颈阶段,研发石墨烯储能器件可大幅度降低电池充电时间,为储能产业带来变革.加州大学的Kaner等^[61]对石墨烯超级电容器及石墨烯电池的最大容量和能量密度进行了系

统讨论(图10).从零维量子点到一维纳米线、二维薄膜、三维网络及四维自组装结构,分析了石墨烯在储能领域的瓶颈问题,并提出了相应的解决方案.近期,中南大学纪效波^[62]合成了花瓣状TiO₂-石墨烯复合结构.弯曲层状石墨烯均匀包覆在TiO₂纳米针上,有利于缩短钠离子的扩散路径,用作钠离子电池负极材料时,由于高电子迁移率而展现出优异的电池性能.此外,Chen等人^[63]通过氧化还原法也制备出高性能锂离子石墨烯电池,Yushin等^[64]合成的石墨烯-Li₂S-碳纳米复合材料应用于锂硫电池,700次循环后循环容量为1040 mA h/g,容量保存率达到97%.

3.3.2 石墨烯太阳能电池

麻省理工学院的一份报告中指出,石墨烯在太阳能电池中光电转换效率可达60%,是多晶硅的2倍,因此被认作第三代太阳能电池器件的最佳原料之一.中

图 10 (a) 石墨烯基超级电容器结构; (b) 不同电压下的石墨烯理论能量密度^[61] (网络版彩图)

国海洋大学唐群委等^[65]借助石墨烯开发出晴雨天都可触发的新型太阳能电池(图11)。雨水中的阳离子与石墨烯中电子结合成电子-正电荷双层结构, 双层间势能差的电压可起到电容器的储电效果, 从而形成的柔韧度高的太阳能电池, 其光电转换效率为6.53%。此外, Bonaccorso等^[66]也研发出基于石墨烯的大面积染料敏化太阳能电池, 面积为43.2 cm²的染料敏化太阳能电池的 η 值为3.5%。Carlo等^[66]以锂和氧化石墨烯为电子传输层制备钙钛矿型太阳能电池, 也展现出较高的转化效率及稳定性。

3.3.3 石墨烯触摸屏

石墨烯触摸屏具有制造成本低、操作简单、柔韧性强、节能环保等优势使其占据强大的市场竞争力。韩国三星与成均馆大学的研究人员^[40]在柔性透明玻璃纤维聚酯板上制备出63 cm宽的石墨烯触摸屏。随后, 剑桥大学石墨烯研究中心和英国Plastic Logic联合

图 11 (a) 石墨烯太阳能电池装置; (b) 雨水正离子与石墨烯负电子作用示意图^[65] (网络版彩图)

制作出世界上首款柔性石墨烯显示器。中国科学院重庆绿色智能技术研究院制备出15英寸单层石墨烯, 通过对石墨烯透明电极的研发, 已将其应用于7英寸石墨烯触摸屏上。

3.3.4 石墨烯3D成像

劳伦斯伯克利国家实验室Ercius等^[67]使用石墨烯电池液作为胶状纳米粒子原子的成像系统(图12)。该成像系统可在计算机中显示纳米粒子3D结构模型, 简化原子级工程学的设计过程。格里菲斯大学Li等^[68]采用快速脉冲激光加热氧化石墨烯方式产生3D全息图像, 在折射过程中产生多重准位调变, 使得石墨烯光电器件具有原位制造的潜力。

图 12 自由旋转的石墨烯原位透射电镜的示意图^[67] (网络版彩图)

3.3.5 石墨烯传感器

瑞士洛桑联邦理工学院Rodrigo与西班牙光子科学院Altug等^[69]开发出一种利用光激发分子的石墨烯传感器(图13),当石墨烯中的传导电子按照不同模式振荡时,能够读取附着在其表面上的所有分子振动.该传感器具有灵敏度高、可配置等优点,可在实际应用中充分体现石墨烯的独特电学与光学性能.此外,墨尔本大学Cenvenka等^[70]将石墨烯传感器与纳米孔相结合制备出C-石墨烯传感器,当单个DNA分子通过石墨烯传感器时可实现单分子测序. Dekker等^[14]同样研制出石墨烯纳米器件用作DNA测序,此器件具有高通量、低成本、可靠性及准确性高等优势.石墨烯传感器上的最新进展,也在无标记DNA测序技术等领域展现出巨大潜力.

利用石墨烯独特的二维晶体结构与生物相容性,可将石墨烯用作药物载体释放于人体内,其负载量远

图13 红外光束激发等离子体石墨烯传感器示意图^[69] (网络版彩图)

致谢 本文在清华大学化学系李亚栋院士实验室学习期间完成. 文章得到了清华大学彭卿教授的指导, 特此致谢!

参考文献

- Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva IV, Firsov AA. *Science*, 2004, 306: 666–669
- Xiong R, Hu K, Grant AM, Ma R, Xu W, Lu C, Zhang X, Tsukruk VV. *Adv Mater*, 2016, 28: 1501–1509
- Li Y, Zhang P, Ouyang Z, Zhang M, Lin Z, Li J, Su Z, Wei G. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 2122–2134

图14 (a) 石墨烯糖尿病检测装置监控情况; (b) 糖尿病检测装置实际贴片^[71] (网络版彩图)

超出传统的药物载体. 最近, 韩国首尔大学Kim等^[71]发现基于石墨烯的可穿戴设备在糖尿病治疗领域的新用途(图14). 这种可穿戴贴片可直接贴在皮肤上, 通过测量人体汗水中的葡萄糖含量来检测血糖水平, 不会造成任何创伤, 免去糖尿病患者长期以来需要抽血监控的痛苦, 还可通过皮肤输送治疗糖尿病的药物.

4 结论

鉴于石墨烯材料优异的性能及其潜在的应用价值, 在化学、材料、物理、生物、环境、能源等众多学科领域已取得了一系列重要进展. 我国具有丰富的石墨矿产资源和一支强有力的石墨烯基础研究与开发应用的队伍, 可通过完善大尺寸石墨烯制备工艺, 解决石墨烯工业化规模生产瓶颈, 研发石墨烯相关器件的应用, 构建合理有效石墨烯材料的可行性分析等方式来进行石墨烯领域的发掘与探索. 但由于现有技术工艺不成熟、制备成本较高、应用不完善等问题限制了石墨烯下游产业链的应用. 因此, 如何制备高质量、低成本、大尺寸石墨烯材料仍是未来研究的重点. 此外, 从技术成熟度及需求紧迫性而言, 加大石墨烯相关器件的功能化应用, 对于促进其工业化、商品化的进程也至关重要. 石墨烯生产和开发过程中的环境污染问题也应该成为科研人员和政府决策的重要考量之一.

- 4 Cui Y, Kundalwal SI, Kumar S. *Carbon*, 2016, 98: 313–333
- 5 Xie B, Chen Y, Yu M, Sun T, Lu L, Xie T, Zhang Y, Wu Y. *Carbon*, 2016, 99: 35–42
- 6 Vilela D, Parmar J, Zeng Y, Zhao Y, Sánchez S. *Nano Lett*, 2016, 16: 2860–2866
- 7 Ojha RP, Lemieux PA, Dixon PK, Liu AJ, Durian DJ. *Nature*, 2004, 427: 521–523
- 8 Zhang Y, Tan YW, Stormer HL, Kim P. *Nature*, 2005, 438: 201–204
- 9 Balandin AA, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, Lau CN. *Nano Lett*, 2008, 8: 902–907
- 10 Wang X, Fan L, Gong D, Zhu J, Zhang Q, Lu B. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 1104–1111
- 11 Agresti A, Pescetelli S, Cinà L, Konios D, Kakavelakis G, Kymakis E, Carlo AD. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 2686–2694
- 12 Lee M, Wallbank JR, Gallagher P, Watanabe K, Taniguchi T, Fal'ko VI, Goldhaber-Gordon D. *Science*, 2016, 353: 1526–1529
- 13 Zhao F, Wang L, Zhao Y, Qu L, Dai L. *Adv Mater*, 2017, 29: 1604972
- 14 Heerema SJ, Dekker C. *Nat Nanotech*, 2016, 11: 127–136
- 15 Dai L. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 31–42
- 16 Ferrari AC, Basko DM. *Nat Nanotech*, 2013, 8: 235–246
- 17 Ferrari AC, Bonaccorso F, Fal'ko V, Novoselov KS, Roche S, Bøggild P, Borini S, Koppens FHL, Palermo V, Pugno N, Garrido JA, Sordan R, Bianco A, Ballerini L, Prato M, Lidorikis E, Kivioja J, Marinelli C, Ryhänen T, Morpurgo A, Coleman JN, Nicolosi V, Colombo L, Fert A, Garcia-Hernandez M, Bachtold A, Schneider GF, Guinea F, Dekker C, Barbone M, Sun Z, Galiotis C, Grigorenko AN, Konstantatos G, Kis A, Katsnelson M, Vandersypen L, Loiseau A, Morandi V, Neumaier D, Treossi E, Pellegrini V, Polini M, Tredicucci A, Williams GM, Hee Hong B, Ahn JH, Min Kim J, Zirath H, van Wees BJ, van der Zant H, Occhipinti L, Di Matteo A, Kinloch IA, Seyller T, Quesnel E, Feng X, Teo K, Rupasinghe N, Hakonen P, Neil SRT, Tannock Q, Löfwander T, Kinaret J. *Nanoscale*, 2015, 7: 4598–4810
- 18 Huang X, Qi X, Boey F, Zhang H. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 666–686
- 19 Kong XK, Chen CL, Chen QW. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 2841–2857
- 20 Li D, Zhang W, Yu X, Wang Z, Su Z, Wei G. *Nanoscale*, 2016, 8: 19491–19509
- 21 Moussa M, El-Kady MF, Zhao Z, Majewski P, Ma J. *Nanotechnology*, 2016, 27: 442001
- 22 Novoselov KS, Fal'ko VI, Colombo L, Gellert PR, Schwab MG, Kim K. *Nature*, 2012, 490: 192–200
- 23 Peng L, Zhu Y, Li H, Yu G. *Small*, 2016, 12: 6183–6199
- 24 Zhou X, Qiao J, Yang L, Zhang J. *Adv Energy Mater*, 2014, 4: 1301523
- 25 Zhu C, Du D, Lin Y. *Biosens Bioelectron*, 2017, 89: 43–55
- 26 Zhu J, Yang D, Yin Z, Yan Q, Zhang H. *Small*, 2014, 10: 3480–3498
- 27 陈冠雄, 谈紫琪, 赵元, 倪彬彬, 朱彦武, 陆亚林. 中国科学: 化学, 2013, 43: 704–715
- 28 Yan J, Wang Q, Wei T, Fan Z. *Adv Energy Mater*, 2014, 4: 1300816
- 29 Zhai Y, Dou Y, Zhao D, Fulvio PF, Mayes RT, Dai S. *Adv Mater*, 2011, 23: 4828–4850
- 30 Zhang N, Yang MQ, Liu S, Sun Y, Xu YJ. *Chem Rev*, 2015, 115: 10307–10377
- 31 Li M, Liu D, Wei D, Song X, Wei D, Wee ATS. *Adv Sci*, 2016, 3: 1600003
- 32 Lu X, Luo X, Zhang J, Quek SY, Xiong Q. *Nano Res*, 2016, 9: 3559–3597
- 33 Xu Y, Sheng K, Li C, Shi G. *ACS Nano*, 2010, 4: 4324–4330
- 34 Chen Z, Ren W, Gao L, Liu B, Pei S, Cheng HM. *Nat Mater*, 2011, 10: 424–428
- 35 Zhang H, Lv X, Li Y, Wang Y, Li J. *ACS Nano*, 2010, 4: 380–386
- 36 Wang Y, Shi Z, Huang Y, Ma Y, Wang C, Chen M, Chen Y. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 13103–13107
- 37 Wei D, Liu Y, Wang Y, Zhang H, Huang L, Yu G. *Nano Lett*, 2009, 9: 1752–1758
- 38 Wu ZS, Ren W, Wen L, Gao L, Zhao J, Chen Z, Zhou G, Li F, Cheng HM. *ACS Nano*, 2010, 4: 3187–3194
- 39 Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, Kohlhaas KA, Kleinhammes A, Jia Y, Wu Y, Nguyen SBT, Ruoff RS. *Carbon*, 2007, 45: 1558–1565
- 40 Kim KS, Zhao Y, Jang H, Lee SY, Kim JM, Kim KS, Ahn JH, Kim P, Choi JY, Hong BH. *Nature*, 2009, 457: 706–710
- 41 Kosynkin DV, Higginbotham AL, Sinitskii A, Lomeda JR, Dimiev A, Price BK, Tour JM. *Nature*, 2009, 458: 872–876
- 42 Becerril HA, Mao J, Liu Z, Stoltenberg RM, Bao Z, Chen Y. *ACS Nano*, 2008, 2: 463–470
- 43 Qu L, Liu Y, Baek JB, Dai L. *ACS Nano*, 2010, 4: 1321–1326
- 44 Balandin AA. *Nat Mater*, 2011, 10: 569–581
- 45 El-Kady MF, Strong V, Dubin S, Kaner RB. *Science*, 2012, 335: 1326–1330
- 46 Banszerus L, Schmitz M, Engels S, Goldsche M, Watanabe K, Taniguchi T, Beschoten B, Stampfer C. *Nano Lett*, 2016, 16: 1387–1391
- 47 Shivaraman S, Barton RA, Yu X, Alden J, Herman L, Chandrashekar M, Park J, McEuen PL, Parpia JM, Craighead HG, Spencer MG. *Nano Lett*, 2009, 9: 3100–3105

- 48 Bepete G, Anglaret E, Ortolani L, Morandi V, Huang K, Pénicaud A, Drummond C. *Nat Chem*, 2016, 9: 347–352
- 49 Xu X, Zhang Z, Qiu L, Zhuang J, Zhang L, Wang H, Liao C, Song H, Qiao R, Gao P, Hu Z, Liao L, Liao Z, Yu D, Wang E, Ding F, Peng H, Liu K. *Nat Nanotech*, 2016, 11: 930–935
- 50 Vecera P, Holzwarth J, Edelthammer KF, Mundloch U, Peterlik H, Hauke F, Hirsch A. *Nat Commun*, 2016, 7: 12411
- 51 Voiry D, Yang J, Kupferberg J, Fullon R, Lee C, Jeong HY, Shin HS, Chhowalla M. *Science*, 2016, 353: 1413–1416
- 52 Yao B, Chen J, Huang L, Zhou Q, Shi G. *Adv Mater*, 2016, 28: 1623–1629
- 53 Li C, Zhang X, Wang K, Sun X, Liu G, Li J, Tian H, Li J, Ma Y. *Adv Mater*, 2017, 29: 1604690
- 54 Li Z, Xu Z, Liu Y, Wang R, Gao C. *Nat Commun*, 2016, 7: 13684
- 55 Wu ZS, Zheng Y, Zheng S, Wang S, Sun C, Parvez K, Ikeda T, Bao X, Müllen K, Feng X. *Adv Mater*, 2017, 29: 1602960
- 56 Wu ZS, Parvez K, Feng X, Müllen K. *Nat Commun*, 2013, 4: 2487
- 57 Wu ZS, Parvez K, Li S, Yang S, Liu Z, Liu S, Feng X, Müllen K. *Adv Mater*, 2015, 27: 4054–4061
- 58 Wu ZS, Liu Z, Parvez K, Feng X, Müllen K. *Adv Mater*, 2015, 27: 3669–3675
- 59 Zhang C, Zhao S, Jin C, Koh AL, Zhou Y, Xu W, Li Q, Xiong Q, Peng H, Liu Z. *Nat Commun*, 2015, 6: 6519
- 60 Gao T, Song X, Du H, Nie Y, Chen Y, Ji Q, Sun J, Yang Y, Zhang Y, Liu Z. *Nat Commun*, 2015, 6: 6835
- 61 El-Kady MF, Shao Y, Kaner RB. *Nat Rev Mater*, 2016, 1: 16033
- 62 Zhang Y, Foster CW, Banks CE, Shao L, Hou H, Zou G, Chen J, Huang Z, Ji X. *Adv Mater*, 2016, 28: 9391–9399
- 63 Feng K, Ahn W, Lui G, Park HW, Kashkooli AG, Jiang G, Wang X, Xiao X, Chen Z. *Nano Energy*, 2016, 19: 187–197
- 64 Wu F, Lee JT, Zhao E, Zhang B, Yushin G. *ACS Nano*, 2016, 10: 1333–1340
- 65 Tang Q, Wang X, Yang P, He B. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 5243–5246
- 66 Casaluci S, Gemmi M, Pellegrini V, Carlo AD, Bonaccorso F. *Nanoscale*, 2016, 8: 5368–5378
- 67 Park J, Elmlund H, Ercius P, Yuk JM, Limmer DT, Chen Q, Kim K, Han SH, Weitz DA, Zettl A, Alivisatos AP. *Science*, 2015, 349: 290–295
- 68 Li X, Ren H, Chen X, Liu J, Li Q, Li C, Xue G, Jia J, Cao L, Sahu A, Hu B, Wang Y, Jin G, Gu M. *Nat Commun*, 2015, 6: 6984
- 69 Rodrigo D, Limaj O, Janner D, Etezadi D, García de Abajo FJ, Pruneri V, Altug H. *Science*, 2015, 349: 165–168
- 70 Dontschuk N, Stacey A, Tadich A, Rietwyk KJ, Schenk A, Edmonds MT, Shimoni O, Pakes CI, Praver S, Cervenka J. *Nat Commun*, 2015, 6: 6563
- 71 Lee H, Choi TK, Lee YB, Cho HR, Ghaffari R, Wang L, Choi HJ, Chung TD, Lu N, Hyeon T, Choi SH, Kim DH. *Nat Nanotech*, 2016, 11: 566–572

Progress in preparation and functionalization of graphene

Qi Yu^{1,2*}, Jinxia Liang^{2,3}

¹ Shaanxi Key Laboratory of Catalysis, School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001, China

² Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China

³ Guizhou Provincial Key Laboratory of Computational Nano-Material Science, Guizhou Normal College, Guiyang 550018, China

*Corresponding author (email: kukukoko2004@163.com)

Abstract: As a new two-dimensional atomic crystal material, graphene has received significant attention in the past decade. In recent years, there are a number of methods for preparing graphene, as well as research & development effort for industrialization of graphene or graphite associated products. However, the controllable fabrication and functionalization of graphene are still in the exploratory stage. It is also difficult to exploit the large-scale production and the effective development of graphene-based devices. In this review, the preparation and functionalization of graphene have been discussed, and the application prospect in graphene has been summarized.

Keywords: graphene, preparation, functionalization, review

doi: [10.1360/N032017-00078](https://doi.org/10.1360/N032017-00078)