

石墨烯的化学研究进展

傅强, 包信和

中国科学院大连化学物理研究所, 催化基础国家重点实验室, 大连 116023

E-mail: qfu@dicp.ac.cn; xhbao@dicp.ac.cn

2009-07-12 收稿, 2009-09-02 接受

国家自然科学基金(批准号: 20603037, 20733008, 20873143)、国家重点基础研究发展计划(编号: 2007CB815205)和中国科学院“百人计划”资助项目

摘要 评述了近3年来在石墨烯(graphene)制备化学、石墨烯化学改性、石墨烯表面化学和催化等方面取得的重要进展. 阐述了通过化学方法实现非支撑(freestanding)或准非支撑(quasifree-standing)石墨烯结构的可控和规模制备; 通过表面反应对石墨烯进行掺杂和官能化, 制备了石墨烷、石墨烯氧化物等具有特殊结构和性质的石墨烯相关化合物; 这些石墨烯及石墨烯相关材料(graphene and related materials)在催化、储氢等领域展现出非常重要的应用前景.

关键词
石墨烯
石墨烯氧化物
石墨烷
石墨烯掺杂
碳纳米管
碳催化

二维晶体在平面内有无限重复的周期结构, 但在垂直于平面的方向只具有纳米尺度, 可以看作是具有宏观尺寸的纳米材料, 表现出许多独特的性质. 但是制备非支撑(freestanding)的两维晶体材料一直被认为是一个不可逾越的难关. 早在20世纪30年代, Landau和Peierls等科学家就提出严格的二维晶体在热力学上是不稳定的, 因为在任何有限温度下两维晶体中的热涨落作用会破坏原子的长程有序性, 导致两维晶格的分解或聚集. 一直以来理论和实验界都认为严格的二维晶体无法在非绝对零度稳定存在, 这一假设直到2004年英国Manchester大学的Geim等人发现单层石墨烯(graphene)后才得以改变. 他们采用一种简单的“微机械力分裂法”(microfoliation)制备了一种单原子厚度的碳膜, 这种两维碳材料表现了很高的结晶度而且异乎寻常地稳定^[1~3]. 这一发现立刻震撼了科学界, 随后这种新型碳材料成为材料学和物理学领域的一个研究热点^[4~6].

石墨烯是由碳六元环组成的二维(2D)周期蜂窝状点阵结构, 它可以翘曲成零维(0D)的富勒烯(fullerene), 卷成一维(1D)的碳纳米管(carbon nano-

tube, CNT)或者堆垛成三维(3D)的石墨(graphite), 因此石墨烯是构成其他石墨材料的基本单元^[4](图1(a)). 石墨烯材料还兼有石墨和碳纳米管等材料的一些优良性质, 例如高热导性^[7]和高机械强度^[8], 以石墨烯制备的纳米复合材料也表现出许多优异的性能^[9]. 可以预见石墨烯在材料领域中将有广泛的应用. 石墨烯更为奇特之处是它具有独特的电子结构和电学性质. 石墨烯的价带(π 电子)和导带(π^* 电子)相交于费米能级处(K和K'点), 是能隙为零的半导体, 在费米能级附近其载流子呈现线性的色散关系(图1(b)). 而且石墨烯中电子的运动速度达到光速的1/300, 其电子行为需要用相对论量子力学中的狄拉克方程来描述, 电子的有效质量为零^[10]. 因此, 石墨烯成为凝聚态物理学中独一无二的描述无质量狄拉克费米子(massless Dirac fermions)的模型体系, 这种现象导致了许多新奇的电学性质. 例如, 在4 K以下的反常量子霍尔效应(anomalous quantum Hall effects)^[10,11]、室温下的量子霍尔效应^[12]、双极性电场效应(ambipolar electric field effects)^[4]. 特别是电子的高迁移率使得石墨烯可以用于弹道输运晶体管(ballistic transistor),

并且已经用它制造出晶体管原型器件^[13], 显示这种材料有可能取代Si基材料, 为发展超高速计算机芯片带来突破.

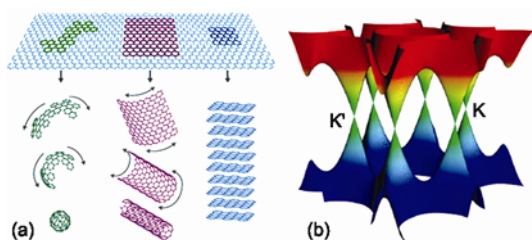


图1 石墨烯独特的原子结构和电子结构

(a) 石墨烯弯曲成0D富勒烯, 卷成1D碳纳米管或者堆垛成3D的石墨, 是构成其他石墨材料的基本单元^[4]; (b) 非支撑单层石墨烯的能带结构^[14]

需要指出的是当前在世界范围内围绕石墨烯的研究热潮主要集中在这种二维材料的物理性质, 特别是电子结构和电学性质, 但是关于石墨烯的化学研究还较少涉及. 正如Ruoff在*Nature Nanotechnology*上以“Calling all chemists”为题发表的评述中所述, 石墨烯的研究正在期待着更多化学家的参与^[15]. 石墨烯的化学研究主要有以下几个方面. (1) 石墨烯的制备化学: 大规模制备高质量的石墨烯晶体材料是所有应用的基础, 发展简单可控的化学制备方法是最为方便、可行的途径, 这需要化学家们长期不懈的探索和努力. (2) 石墨烯的化学修饰: 将石墨烯进行化学改性、掺杂、表面官能化以及合成石墨烯的衍生物, 发展出石墨烯及其相关材料(graphene and related materials), 来实现更多的功能和应用. (3) 石墨烯的表面化学: 由于石墨烯晶体独特的原子和电子结构, 气体分子与石墨烯表面间的相互作用将表现出许多特有的现象, 这将为表面化学特别是表面催化研究提供一个独特的模型表面; 同时石墨烯具有完美的二维周期平面结构, 可以作为一个理想的催化剂载体, 金属/石墨烯体系将为表面催化研究提供一个全新的模型催化研究体系. 本文将着重从以上三个方面介绍石墨烯的化学研究进展.

1 石墨烯的制备化学

石墨烯的许多应用亟需实现大规模、可重复地制备结构规整、厚度和尺寸可控的高质量石墨烯材料. Novoselov等人^[1,2]最初采用“微机械力分裂法”, 即通过机械力从石墨晶体表面剥离石墨烯片层并转移到氧化硅等载体表面上. 虽然这种方法可以制备微米

大小的石墨烯, 但是其可控性较低, 难以实现大规模合成. 通过加热SiC(0001)单晶表面, de Heer等人在SiC表面上外延生长石墨烯结构, 这种担载的石墨烯可以通过光刻过程直接做成电子器件^[13,16]. 但是由于SiC晶体表面在高温加热过程中表面容易发生重构, 导致表面结构较为复杂, 难以获得大面积、厚度均一的石墨烯^[17]. 相比较而言, 化学气相沉积法(CVD)提供了一条有效的途径来可控地合成和制备石墨烯薄膜. 以金属单晶或金属薄膜为衬底, 在其表面上暴露并高温分解含碳化合物可以生成石墨烯结构, 通过衬底的选择、生长的温度、前驱物的暴露量等生长参数能够对石墨烯的生长进行调控^[18]. 因此石墨烯的化学气相沉积过程引起了广泛的关注, 以下主要评述近年来在金属表面上外延生长石墨烯所取得的重要进展.

1.1 石墨烯尺寸的控制

为了实现石墨烯的应用, 制备大面积高质量石墨烯一直是石墨烯研究的一个重要课题. Land等人早在20世纪90年代通过在Pt(111)表面预吸附乙烯结合高温退火的过程在Pt(111)的台面上生成纳米尺寸石墨烯^[19,20]. 采用表面偏析的方法在Ru(0001)表面上也制备了相似的纳米石墨烯片层(图2(a))^[21]. Coraux等人^[22]利用低压气相沉积法(LP-CVD)在Ir(111)表面生长了单层石墨烯, 扫描隧道显微镜(STM)的研究结果证实此石墨烯结构可以跨越金属台阶(图2(b)), 在Ir(111)表面上形成连续、低缺陷密度、微米尺度的单层碳结构. 随后, 高鸿钧研究组^[23]报道了在Ru(0001)表面上通过表面偏析的方法获得毫米量级的单晶石墨烯. 最近, Kong研究组^[24]和Kim等人^[25]分别实现了在多晶Ni薄膜上外延生长石墨烯, 并将石墨烯的尺寸增加到厘米量级. 他们将300 nm厚的Ni膜表面加热到1000°C并暴露于CH₄气氛中, 反应一段时间后在金属表面形成大面积的少数层石墨烯(few layers graphene)薄膜. 相关的研究表明所选用的金属衬底并不仅仅局限于Ni多晶薄膜, Ruoff小组^[26]在Cu箔(25 μm厚)表面上采用类似的反应条件成功地制备了大面积、高质量石墨烯, 而且所获得的石墨烯主要为单层结构(图2(c)). 由此可见, 选择合适的金属衬底和反应条件能够控制合成大面积、高质量的石墨烯薄膜.

1.2 石墨烯厚度的控制

迄今为止, 金属表面上外延生长的石墨烯大多

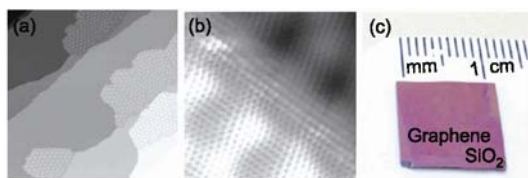


图2 外延生长的具有不同尺度的单层石墨烯结构

(a) 纳米石墨烯/Ru(0001)的STM图像($100\text{ nm} \times 100\text{ nm}$)^[21]; (b) 微米石墨烯/Ir(111)表面在台阶处的原子分辨STM图像($5\text{ nm} \times 5\text{ nm}$)^[22]; (c) 支撑在SiO₂表面上的厘米大小的石墨烯薄膜^[26]

具有单层结构。我们利用STM、高分辨电子能量损失谱(HREELS)、光电子能谱(XPS和UPS)对Ru(0001)表面上石墨烯的生长机理进行详细的研究, 结果表明, 碳氢化合物(C₂H₄)首先在金属表面发生解离吸附, 经脱氢反应后产生表面碳物种, 在较高温下(<1000°C)表面吸附碳原子在Ru表面成核长大并最终生成石墨烯结构; 经历了乙烯→乙烷基(ethynyl)→碳纳米团簇→石墨烯的表面过程^[27]。不难理解当金属表面被石墨烯完全覆盖后, 前驱物的解离过程将受到抑制, 石墨烯的生长也将停止, 从而表现出自限制生长模式(self-limiting)^[22,28~33]。

由于石墨烯的表面结构和性质与石墨烯的厚度密切相关, 为了调变其性能需要对石墨烯厚度进行有效控制, 即实现单层及多层石墨烯的制备。高温下碳可以溶解到大多数金属体相中并形成间隙杂质, 当温度降低时碳在金属中的溶解性降低并导致碳的表面偏析。我们将金属Ru表面在高温条件下(> 1000°C)暴露乙烯, 使得在Ru晶体中溶入一定量的碳, 通过表面偏析过程在Ru(0001)表面生成石墨烯。利用光发射电子显微镜(PEEM)原位研究石墨烯的生长过程, 发现在接近 800°C的条件下石墨烯在Ru(0001)表面上表现出层-层生长的模式, 在衬底表面完全覆盖单层石墨烯后开始第二层生长, 形成了双层石墨烯, 如图3(a)所示^[34]。Sutter等人^[35~37]采用类似的方法制备了单层(monolayer/ML)和双层(bilayer/BL)石墨烯, STM和扫描隧道显微谱(STS)研究表明, 双层石墨烯表现出类似非支撑(freestanding)石墨烯的性质(见图3(b))^[36]。在多晶的Ni和Cu膜表面上, 利用高温(~1000°C)分解CH₄制备了从单层到10层的石墨烯薄膜^[24~26]。因此, 高温(> 1000°C)CVD过程结合低温表面偏析提供了一条有效的途径来制备从单层到少数层石墨烯, 显示石墨烯厚度的可控性。

1.3 石墨烯电子结构的控制

非支撑石墨烯的特征电子结构在于其具有圆锥

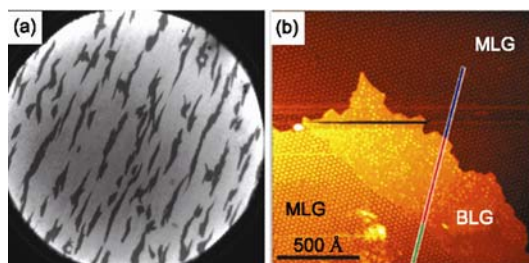


图3 双层石墨烯的外延生长

(a) Ru(0001)表面外延生长单层(亮的区域)和双层(暗的区域)石墨烯的PEEM图像(整个图像大小为 $50\text{ }\mu\text{m}$)^[34]; (b) Ru(0001)表面单层石墨烯(MLG)和双层石墨烯(BLG)的STM图像^[36]

形的 π 价带和 π^* 导带, 并且两者的顶点相交于费米能级处, 即形成所谓狄拉克锥结构(Dirac cones)(图1(b))。但是, 担载在金属表面上的石墨烯与许多金属载体(例如Ru, Ni, Rh, Pd和Co)存在强的相互作用, 其 π 电子态与金属费米能级(E_F)附近的d电子相耦合, 改变了特征性的狄拉克锥形电子能带结构^[38~40]。因此, 外延生长的石墨烯与非支撑石墨烯在电子结构和物理化学性能上表现出很大的差异。为了克服石墨烯与金属衬底的电子耦合作用, 可以在石墨烯与金属界面上插层其他原子来减小碳与金属衬底的相互作用, 进一步选择与碳弱相互作用的插层原子, 能够恢复石墨烯的本征电子结构, 实现在金属表面外延生长准非支撑(quasi-freestanding)石墨烯结构。例如, Ni(111)表面上生长的石墨烯的电子结构由于受到石墨 π 轨道和Ni的d轨道杂化作用的影响而发生较大的改变。室温下在石墨烯/Ni(111)表面上沉积碱金属(例如铯(Cs)、钠(Na)和钾(K)), 导致这些碱金属原子插层到石墨烯和Ni的界面处, XPS和UPS研究结果显示插层反应后石墨烯的 π 电子态向低结合能移动, 更接近于石墨的特征^[40]。利用Au^[33,41]和Cu^[31]原子插层同样能够实现单层石墨烯与Ni衬底的去电子耦合(decoupling)作用, 获得类似非支撑石墨烯的本征电子结构。Varykhalov等人^[33]在单层石墨烯/Ni(111)表面上于室温下沉积一个单层Au, 经600~700 K退火后将Au插层到石墨烯/Ni界面处, 角分辨光发射谱(ARPES)研究表明, 插层作用导致石墨烯呈现无带隙、线形色散的 π 能带结构(如图4所示), 与非支撑石墨烯的类似。

我们研究发现, 不仅仅金属原子可以发生插层反应, 氧原子也可以插层到石墨烯与金属衬底的界面。我们将石墨烯/Ru(0001)表面于600 K下暴露O₂, STM, XPS和UPS表征结果显示氧原子插层到石

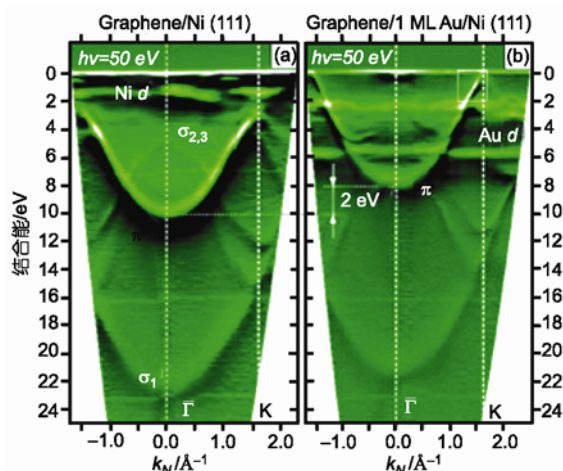


图4 插层之前(a)和插层1 ML的Au后(b)石墨烯/Ni(111)表面的角分辨光发射谱(ARPES)^[33]

烯表面下,使得石墨烯与Ru衬底的相互作用减弱,并使之表现出类似非支撑石墨烯的电子性质^[27]。最近, Sutter等人^[37]认为在双层和少数层石墨烯结构中最表层的石墨烯能够被下层石墨烯屏蔽从而实现与金属衬底去耦合作用。他们利用ARPES和密度泛函理论计算(DFT)研究表明,强的相互作用只是局限于界面处的石墨烯,在第二层及第二层以上的石墨烯与金属衬底只表现弱的相互作用,因而形成类似非支撑石墨烯体系。

综上所述,外延生长的石墨烯表面电子结构可以通过插层杂原子或形成双层石墨烯的方式加以控制,使得负载石墨烯具有与非支撑石墨烯相同的特征电子结构。另一方面,生长在金属薄膜表面上的石墨烯,通过选择性溶解并去除金属薄膜衬底的过程也可以获得非支撑石墨烯结构^[24-26]。

2 石墨烯的化学改性

石墨烯晶体具有确定的原子和电子结构,对石墨烯进行改性可以有效调变其结构和性能,实现更为丰富的功能和应用。与富勒烯和碳纳米管相似,石墨烯可以进行化学修饰、化学掺杂、表面官能化、生成衍生物等改性方式。例如,石墨烯经氧化后生成石墨烯氧化物(graphene oxide, GO),与氢原子键合形成石墨烷(graphane),在石墨烯晶格中引入氮原子后变成氮掺杂石墨烯或氮化碳(carbon nitride)。这些石墨烯的衍生物表现出与石墨烯迥异的结构和性质,在微电子、复合材料、催化、储氢等领域有着重要的应用。

2.1 石墨烯氧化物

石墨烯氧化物是通过氧化石墨得到的层状材料。体相石墨经发烟浓酸溶液处理后,石墨烯层被氧化成亲水的石墨烯氧化物,石墨层间距由氧化前的3.35 Å增加到7~10 Å,经加热或在水中超声剥离过程很容易形成分离的石墨烯氧化物片层结构^[42,43](见图5)。XPS、红外光谱(IR)、固体核磁共振谱(NMR)等表征结果显示石墨烯氧化物含有大量的含氧官能团,包括羟基、环氧官能团、羰基、羧基等^[43-46]。羟基和环氧官能团主要位于石墨的基面上,而羰基和羧基则处在石墨烯的边缘处。

石墨烯的氧化一般被认为是通过形成环氧(epoxy)中间体来实现。环氧基团间的协同作用使得环氧基团倾向于排列形成线性的环氧链(epoxy chain),所产生的应力导致C-C键的断裂并最终将石墨片拉开(unzip)氧化。李震宇等人基于第一性原理的计算结果提出环氧链在石墨烯表面形成后很容易进一步氧化形成环氧对(epoxy pairs),环氧对则可以在室温条件下反应形成羰基对并导致石墨烯的切割,因此环氧对的生成是石墨烯氧化的关键过程^[47]。

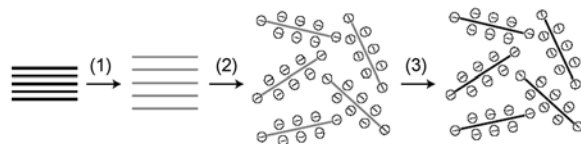


图5 氧化石墨制备石墨烯氧化物和石墨烯的过程示意图
过程(1): 氧化石墨; 过程(2): 氧化剥离并形成分散的石墨烯氧化物; 过程(3): 还原石墨烯氧化物为导电的石墨烯^[42]。黑色线表示石墨烯层, 浅色线表示氧化石墨烯结构

由于石墨烯氧化物存在大量的含氧官能团,从而表现为亲水性,可以高度分散在水溶液或其他有机溶剂中,利用还原去氧反应或简单加热处理能够将其转变成石墨烯^[42,48-50](图5)。由于石墨烯氧化物可以通过氧化石墨材料的过程大量、高效地制备,因此石墨烯氧化物是大规模制备石墨烯材料的另一条有效途径。另一方面,溶液分散的石墨烯氧化物可以和聚合物等其他材料相混合并形成复合材料体系,表现出优异的力学和电学性能^[9,51]。

石墨烯氧化物与干净的石墨烯表现出迥异的电子结构, Ito等人^[52]的理论计算显示石墨烯表面吸氧导致能带的增加,随着吸氧量从0增加到0.5 ML (O/C=50%),石墨烯从零带隙的半金属转变为带隙为

3.39 eV的半导体, 完全氧化后则变为绝缘体. 石墨烯氧化物经还原后可以转变为导体, 例如当石墨烯氧化物被还原到O/C= 25%状态时就发生从绝缘体到导体的转变^[53]. 因此, 石墨烯的氧化过程能够实现对石墨烯电子结构的调变.

2.2 石墨烯氢化物

石墨烯与氢键合能够形成石墨烯的氢化物, 从而表现出不同的电子结构和晶体形态. Sofu等人^[54]首先从理论上预测了存在一种扩展的两维碳氢化合物——石墨烷(graphane). 它是一种饱和的碳氢化合物, 具有分子式(CH)_n, 其中所有的碳是sp³杂化并形成六角网络结构, 氢原子以交替形式从石墨烯平面的两端与碳成键, 如图 6(a)所示. 石墨烷表现出半导体性质, 具有直接带隙, 在Γ点处带隙为 3.5 eV. 其体相的储氢能力为 0.12 kg/L, 远高于美国能源部所制定的2015年储氢能力达到0.081 kg/L的目标, 显示石墨烯有可能成为一种新型的储氢材料. Boukhvalov等人^[55]的理论计算也证实了石墨烯的储氢潜力.

石墨烯的氢化在最近的一些实验中得到证实. 在较低温度下(< 400°C)将石墨烯表面暴露原子氢, 利用STM^[56,57]和拉曼光谱仪(Raman)^[58]观察到表面氢化反应. 例如, 在SiC支撑的石墨烯表面上暴露原子氢, 在低的氢覆盖度时STM研究发现表面形成对位双聚体氢(para-dimer H)和邻位双聚体氢(ortho-dimer H), 当氢覆盖度较高时无序的氢团簇(~1 nm)则在表面上生成. 氢化的表面经 800°C真空退火后恢复到干净的石墨烯表面, 并且这个氢化和去氢的过程是可逆的^[57]. 这种可逆的石墨烯表面氢化过程也被

Raman研究结果所证实^[58]. 室温下氢化反应导致Raman谱中D带强度的增加, 说明氢化诱导部分碳从平面的sp²杂化态转变为扭曲的sp³杂化态. 在Ar气氛中 200°C退火可以将氢全部从表面除去, D带几乎消失. 他们的研究还表明单层石墨烯对H的反应活性比双层石墨烯高. 单层石墨烯所表现出的增强的反应活性在石墨烯的氧化刻蚀反应中也被观察到^[59]. 这与单层石墨烯表面较大的几何起伏有关^[57,58].

Geim研究组最近详细研究了氢化石墨烯的电学性质和结构, 发现氢化反应使得石墨烯从半金属转变到半导体(图 6(b)), 退火(200°C, Ar, 24 h)去氢化后又恢复了半金属性质, Raman和透射电子显微镜(TEM)的表征说明了氢化形成晶态的石墨烷结构^[60], 证实了理论计算所提出的结构^[54,55].

2.3 石墨烯氮化物及石墨烯掺杂

石墨烯应用于微电子器件的一个重要前提是其带隙、载流子浓度、载流子极性等可调, 而化学掺杂是实现这种调控的重要方式. 理论计算结果显示, 有效的p-型(n-型)石墨烯掺杂可以通过在碳晶格中形成替代B杂原子(N杂原子)来实现^[61]. Wei等人从实验上展示了合成氮掺杂石墨烯的可能性^[62]. 他们利用CVD方法, 以CH₄和NH₃为反应气在 800°C条件下于Cu薄膜表面上成功生长了氮掺杂的少数层石墨烯, XPS结果显示掺入的N含量在 8.9%(原子百分比), 主要以石墨N形式(graphitic N)存在. 电学测量表明, N掺杂的石墨烯表现出n-型半导体行为, 与N掺杂的碳纳米管相似. 戴宏杰研究组采用一种电热反应

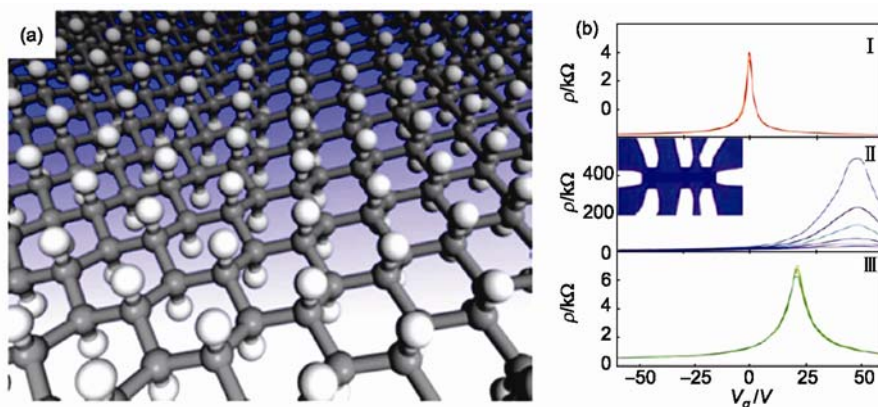


图6 石墨烯氢化物

(a) 椅式构象石墨烷, (CH)_n的结构示意图, 碳原子为灰色, 氢原子为白色^[54]; (b) 零磁场不同温度下石墨烯(I)、氢化石墨烯(II)和退火去氢化石墨烯(III)的电场效应, 显示可逆的氢化反应导致石墨烯从半金属到半导体的可逆转变^[60]

(electrothermal reaction)的方法在石墨烯纳米条带(graphene nanoribbon, GNRs)的边界上掺杂N原子并实现石墨烯的 n -型掺杂(见图7),他们用这种掺杂的石墨烯纳米条带成功地制备了 n -型场效应晶体管,显示了这种掺杂方式在微电子工业中的潜在应用前景^[63].

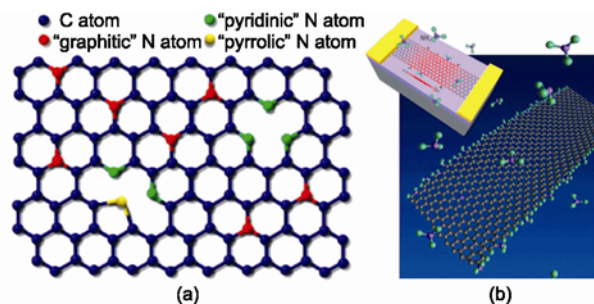


图7 石墨烯的氮掺杂

(a) N掺杂石墨的结构示意图^[62]; (b) 单个GNR在 NH_3 气氛中的电热反应以及形成边界掺杂的石墨结构示意图^[63]

石墨烯的氮掺杂研究除了可以调变石墨烯的电子性质,在制备碳氮化合物方面也值得进行认真的探索.早在20世纪,几种 C_3N_4 结构的氮化碳材料从理论上被预测可能存在^[64,65],其中石墨化的 $\text{C}_3\text{N}_4(\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4)$ 与石墨烯类似,具有二维平面结构.合理设计制备条件合成具有结晶态的碳氮化合物,形成一种新的石墨烯衍生物,将可能表现出一些独特的结构和性质.

对石墨烯表面进行官能化可以实现石墨烯表面掺杂的目的.对于纳米结构的石墨烯包括石墨烯纳米条带和石墨烯纳米岛还可以对它们进行边界掺杂(edge-doping),例如对边界引入含氧官能团^[66]或 NO_2 和 CH_3 官能团^[67]实现纳米石墨烯结构的半金属性质.这种通过在边界反应的方式进行化学改性也是石墨烯化学改性的重要方式.

3 石墨烯的表面化学与催化

碳材料在多相催化中一直受到广泛的关注.首先,石墨化的碳材料,包括石墨、碳黑、活性碳、碳纳米管、碳纳米纤维等,广泛地用作催化剂的载体^[68~72].大量的研究表明碳载体的结构对担载催化剂的性能有着强烈的影响.例如,以碳纳米管作为载体,催化剂可以选择性地负载到碳纳米管的管壁外也可以被填充到管内,催化活性测试结果显示填充在碳纳米管管内的Rh-Mn金属催化剂对合成气制乙醇的收率是负载在管外催化剂的16倍,表明碳管

石墨层卷曲所导致的限阈效应能够显著地提高催化性能^[73].进一步的研究表明碳管的管径也是影响填充在管内催化剂活性的重要因素,直径越小的碳管表现出更强的限阈效应^[74].碳材料除了作为催化剂载体外还可以直接作为催化剂催化一些多相反应,例如氧化去氢反应,碳催化剂的催化性能与碳材料的结构也是紧密相关^[75~77].

虽然碳材料的结构在碳催化过程中起到关键的作用,但是由于碳材料的复杂性,深入理解碳催化过程中的这种构效关系还面临很多困难.鉴于石墨烯具有结构规整、制备可控,并且石墨烯是构建众多碳材料包括石墨、碳纳米管、碳纳米纤维和类富勒烯材料的基本单元^[4],因此对石墨烯表面化学和表面催化的研究对于理解碳催化具有重要意义.另一方面,石墨烯具有规整的二维表面结构,可以作为一个理想的模板担载催化剂,这为研究碳担载催化剂的催化机制提供一个理想的模型体系.

3.1 石墨烯的表面化学

表面催化反应的本质涉及到固体表面的价电子与吸附气体分子轨道间的相互作用,因此催化作用与催化剂表面的电子结构,尤其是费米能级附近的价电子结构密切相关.单层石墨烯是能隙为零的半导体,这种新奇的电子结构对气体分子在其表面上的作用将产生重要影响.石墨烯表面的氢化反应^[58,60]和氧化反应^[59]结果显示单层石墨烯较体相石墨表面具有增强的反应活性,表明石墨烯的电子结构对表面活性的调变作用.

另一方面,气体分子的吸附能够诱导石墨烯的电子结构变化,可以改变载流子的浓度以及对石墨烯进行不同的掺杂^[1].例如,表面物理吸附的 NH_3 分子能够提供电子给石墨烯,形成 n -型掺杂的石墨烯; H_2O 和 NO_2 从石墨烯接受电子,导致石墨烯的 p -型掺杂^[1,78].利用石墨烯的表面吸附性能能够将石墨烯做成化学传感器,Geim等人^[79]的研究结果显示石墨烯化学探测器的灵敏度可以达到单分子检测的极限.

3.2 石墨烯担载催化体系

金属/高定向裂解石墨(HOPG)是研究碳担载催化的模型体系^[71,72,80].但是大多数金属与HOPG相互作用比较弱,金属原子容易扩散并团聚,因此难以控制HOPG担载催化剂的生长.金属或SiC表面外延生长的石墨烯由于石墨碳与衬底间的晶格失配而导致出现周期性的莫尔条纹(Moiré pattern).这种表面超

结构可以作为理想的两维表面模板来承载纳米金属团簇。我们尝试在石墨烯/Ru(0001)表面生长Pt纳米团簇^[28], STM的研究结果表明Pt在石墨烯表面是三维生长, 形成的Pt团簇在尺寸和空间分布都比较均一, 在低覆盖度下可以清楚地观察到大部分Pt团簇落位在石墨烯莫尔条纹(图 8(a)中平行四边形标注出莫尔条纹单胞)中的fcc位, 即莫尔条纹单胞中的倒三角位置(图 8(a)). N'Diaye等人在石墨烯/Ir(111)表面上加载金属Ir, 他们也发现Ir团簇在石墨烯表面有周期性的落位, 在 350 K沉积时Ir团簇主要在莫尔单胞的hcp位成核生长^[81]. 与体相石墨表面相比外延生长的单层石墨烯由于存在石墨烯与金属衬底间的相互作用, 导致其表面上存在hcp和fcc这样势能比较低又具有活化键的周期性结构^[82], 这提供了金属成核的中心, 因而可以作为金属生长的理想模板, 担载尺寸和空间分布都比较均匀的纳米团簇。

石墨烯还可以通过表面官能化形成可控的化学缺陷, 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^[83,84]. 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

担载的Pt催化剂在甲醇氧化等反应表现出比炭黑担载Pt催化剂优异的催化性能^[85]. 由于石墨烯具有优异的导电性、导热性和结构稳定性, 同时石墨烯对担载金属催化剂的电子改性作用, 石墨烯担载催化体系将表现出许多特殊的催化活性。

4 结论和展望

自从 2004 年 Geim 等人发现稳定存在的单层石墨烯结构以来, 关于石墨烯的研究不断取得重要进展, 其在微电子、量子物理、材料、化学等领域都表现出许多令人振奋的性能和潜在的应用前景. 其中石墨烯的研究和应用的关键之一是石墨烯的大规模、低成本、可控的合成和制备. 迄今为止, 利用不同的化学方法特别是化学气相沉积法和溶液化学法(氧化石墨)规模制备石墨烯已经成为可能, 并且在石墨烯的可控生长方面也取得长足的进展. 实现了从纳米石墨烯、微米石墨烯、直到厘米石墨烯的有效制备; 石墨烯厚度可以从单层、双层到少数层的调变; 更为重要的是, 外延生长的石墨烯可以通过插层等方式来减弱石墨烯与载体间的电子耦合作用, 使得担载石墨烯表现出与非支撑石墨烯相似的电子结构和性质. 石墨烯制备化学的进展将会大大推动石墨烯的研究和应用。

对石墨烯表面的官能化更进一步扩展了石墨烯的性能和应用, 石墨烯氧化物、石墨烷、石墨化的 C—N 化合物等石墨烯的衍生物表现出许多独特的物理化学性质, 这些材料将会引起更多的关注. 但是, 石墨烯的化学修饰、表面改性、衍生化等还期待着更多的突破, 这将会是石墨烯化学研究的另一个重要领域. 在实现规模制备石墨烯和石墨烯的有效官能化基础上, 我们预期石墨烯在多相催化中将有着重要的应用. 利用官能化的石墨烯作为催化剂可能实现无金属催化过程, 这为解决多相催化中减少并替代贵金属催化剂这一难题提供了一条有效途径. 此外, 石墨烯担载的多相催化体系也有望表现出一些独特性能。

总之, 近 5 年来石墨烯的物理研究热潮正在世界范围内展开, 关于石墨烯化学研究刚刚开始. 但近 3 年来石墨烯的化学研究也取得长足的进展, 可以预期化学家的参与将会把石墨烯的研究推向更宽广的领域。

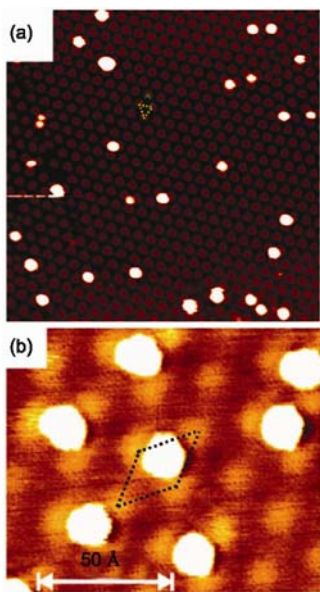


图 8 石墨烯担载金属催化剂

(a) 石墨烯/Ru(0001)表面上在 121 K 条件下担载Pt纳米团簇后 STM照片, 100 nm × 100 nm^[28]; (b) 石墨烯/Ir(111)表面上在 350 K 下生长 0.02 单层金属Ir后的表面STM图像^[81]

参考文献

- 1 Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666—669[DOI]
- 2 Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, et al. Two-dimensional atomic crystals. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2005, 102: 10451—10453[DOI]
- 3 Meyer J C, Geim A K, Katsnelson M I, et al. The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, 2007, 446: 60—63[DOI]
- 4 Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene. *Nat Mat*, 2007, 6: 183—191[DOI]
- 5 Geim A K. Graphene: Status and prospects. *Science*, 2009, 324: 1530—1534[DOI]
- 6 Brumfiel G. Graphene gets ready for the big time. *Nature*, 2009, 458: 390—391[DOI]
- 7 Balandin AA, Ghosh S, Bao W Z, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Lett*, 2008, 8: 902—907[DOI]
- 8 Lee C, Wei X D, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 2008, 321: 385—388[DOI]
- 9 Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, et al. Graphene-based composite materials. *Nature*, 2006, 442: 282—286[DOI]
- 10 Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 2005, 438: 197—200[DOI]
- 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. *Nature*, 2005, 438: 201—204[DOI]
- 12 Novoselov K S, Jiang Z, Zhang Y, et al. Room-temperature quantum hall effect in graphene. *Science*, 2007, 315: 1379[DOI]
- 13 Berger C, Song Z M, Li X B, et al. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science*, 2006, 312: 1191—1196[DOI]
- 14 Katsnelson M I. Graphene: Carbon in two dimensions. *Mat Today*, 2007, 10: 20—27[DOI]
- 15 Ruoff R. Calling all chemists. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3: 10—11[DOI]
- 16 Berger C, Song Z M, Li T B, et al. Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 19912—19916[DOI]
- 17 Hannon J B, Tromp R M. Pit formation during graphene synthesis on SiC(0001): In situ electron microscopy. *Phys Rev B*, 2008, 77: 241404[DOI]
- 18 Wintterlin J, Bocquet M L. Graphene on metal surfaces. *Surf Sci*, 2009, 603: 1841—1852[DOI]
- 19 Land T A, Michely T, Behm R J, et al. STM investigation of single layer graphite structures produced on Pt(111) by hydrocarbon decomposition. *Surf Sci*, 1992, 264: 261—270[DOI]
- 20 Land T A, Michely T, Behm R J, et al. STM investigation of the adsorption and temperature-dependent reactions of ethylene on Pt(111). *Appl Phys A-Mater Sci Proc*, 1991, 53: 414—417[DOI]
- 21 Marchini S, Gunther S, Wintterlin J. Scanning tunneling microscopy of graphene on Ru(0001). *Phys Rev B*, 2007, 76: 075429[DOI]
- 22 Coraux J, N'Diaye A T, Busse C, et al. Structural coherency of graphene on Ir(111). *Nano Lett*, 2008, 8: 565—570[DOI]
- 23 Pan Y, Zhang H, Shi D, et al. Highly ordered, millimeter-scale, continuous, single-crystalline graphene monolayer formed on Ru(0001). *Adv Mater*, 2008, 20: 1—4[DOI]
- 24 Reina A, Jia X T, Ho J, et al. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano Lett*, 2009, 9: 30—35[DOI]
- 25 Kim K S, Zhao Y, Jang H, et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, 2009, 457: 706—710[DOI]
- 26 Li X S, Cai W W, An J H, et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 2009, 324: 1312—1314[DOI]
- 27 Zhang H, Fu Q, Cui Y, et al. Growth mechanism of graphene on ru(0001) and O-2 adsorption on the graphene/Ru(0001) surface. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 8296—8301[DOI]
- 28 张辉, 傅强, 崔义, 等. Ru(0001)表面石墨烯的处延生长及其担载纳米金属催化剂的研究. *科学通报*, 2009, 54: 1860—1865
- 29 Loginova E, Bartelt N C, Feibelman P J, et al. Evidence for graphene growth by C cluster attachment. *New J Phys*, 2008, 10: 093026[DOI]
- 30 McCarty K F, Feibelman P J, Loginova E, et al. Kinetics and thermodynamics of carbon segregation and graphene growth on Ru(0001). *Carbon*, 2009, 47: 1806—1813[DOI]
- 31 Dedkov Y S, Shikin A M, Adamchuk V K, et al. Intercalation of copper underneath a monolayer of graphite on Ni(111). *Phys Rev B*, 2001, 64: 035405[DOI]
- 32 Dedkov Y S, Fonin M, Rudiger U, et al. Rashba effect in the graphene/Ni(111) system. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 107602[DOI]
- 33 Varykhalov A, Sanchez-Barriga J, Shikin A M, et al. Electronic and magnetic properties of quasifreestanding graphene on Ni. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 157601[DOI]

- 34 Fu Q, Bao X H. Layer-by-layer growth and dissolution of graphene on Ru(0001). In preparation
- 35 Sutter P W, Flege J I, Sutter E A. Epitaxial graphene on ruthenium. *Nat Mater*, 2008, 7: 406—411[DOI]
- 36 Sutter E, Acharya D P, Sadowski J T, et al. Scanning tunneling microscopy on epitaxial bilayer graphene on ruthenium (0001). *Appl Phys Lett*, 2009, 94: 133101[DOI]
- 37 Sutter P, Hybertsen M S, Sadowski J T, et al. Electronic structure of few-layer epitaxial graphene on Ru(0001). *Nano Lett*, 2009, 9: 2654—2660[DOI]
- 38 Preobrajenski A B, Ng M L, Vinogradov A S, et al. Controlling graphene corrugation on lattice-mismatched substrates. *Phys Rev B*, 2008, 78: 073401[DOI]
- 39 Wang B, Bocquet M L, Marchini S, et al. Chemical origin of a graphene moire overlayer on Ru(0001). *Phys Chem Chem Phys*, 2008, 10: 3530—3534[DOI]
- 40 Nagashima A, Tejima N, Oshima C. electronic states of the pristine and alkali-metal-intercalated monolayer graphite/Ni(111) systems. *Phys Rev B*, 1994, 50: 17487—17495[DOI]
- 41 Shikin A M, Prudnikova G V, Adamchuk V K, et al. Surface intercalation of gold underneath a graphite monolayer on Ni(111) studied by angle-resolved photoemission and high-resolution electron-energy-loss spectroscopy. *Phys Rev B*, 2000, 62: 13202—13208[DOI]
- 42 Li D, Muller M B, Gilje S, et al. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3: 101—105[DOI]
- 43 Jeong H K, Lee Y P, Lahaye R, et al. Evidence of graphitic AB stacking order of graphite oxides. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 1362—1366[DOI]
- 44 Lerf A, He H, Forster M, et al. Structure of graphite oxide revisited. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 4477—4482[DOI]
- 45 Cai W W, Piner R D, Stadermann F J, et al. Synthesis and solid-state NMR structural characterization of C-13-labeled graphite oxide. *Science*, 2008, 321: 1815—1817[DOI]
- 46 Barinov A, Malcioglu O B, Fabris S, et al. Initial stages of oxidation on graphitic surfaces: Photoemission study and density functional theory calculations. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 9009—9013[DOI]
- 47 Li Z Y, Zhang W H, Luo Y, et al. How graphene is cut upon oxidation? *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 6320[DOI]
- 48 Gomez-Navarro C, Weitz R T, Bittner A M, et al. Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets. *Nano Lett*, 2007, 7: 3499—3503[DOI]
- 49 Park S, Ruoff R S. Chemical methods for the production of graphenes. *Nat Nanotechnol*, 2009, 4: 217—224[DOI]
- 50 Wu Z S, Ren W C, Gao L B, et al. Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers. *Carbon*, 2009, 47: 493—499[DOI]
- 51 Dikin D A, Stankovich S, Zimney E J, et al. Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature*, 2007, 448: 457—460[DOI]
- 52 Ito J, Nakamura J, Natori A. Semiconducting nature of the oxygen-adsorbed graphene sheet. *J Appl Phys*, 2008, 103: 113712[DOI]
- 53 Boukhvalov D W, Katsnelson M I. Modeling of graphite oxide. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 10697—10701[DOI]
- 54 Sofo J O, Chaudhari A S, Barber G D. Graphane: A two-dimensional hydrocarbon. *Phys Rev B*, 2007, 75: 153401[DOI]
- 55 Boukhvalov D W, Katsnelson M I, Lichtenstein A I. Hydrogen on graphene: Electronic structure, total energy, structural distortions and magnetism from first-principles calculations. *Phys Rev B*, 2008, 77: 035427[DOI]
- 56 Guisinger N P, Rutter G M, Crain J N, et al. Exposure of epitaxial graphene on SiC(0001) to atomic hydrogen. *Nano Lett*, 2009, 9: 1462—1466[DOI]
- 57 Balog R, Jørgensen B, Wells J, et al. Atomic hydrogen adsorbate structures on graphene. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 8744—8745[DOI]
- 58 Ryu S, Han M Y, Maultzsch J, et al. Reversible basal plane hydrogenation of graphene. *Nano Lett*, 2008, 8: 4597—4602[DOI]
- 59 Liu L, Ryu S M, Tomasik M R, et al. Graphene oxidation: Thickness-dependent etching and strong chemical doping. *Nano Lett*, 2008, 8: 1965—1970[DOI]
- 60 Elias D C, Nair R R, Mohiuddin T M G, et al. Control of Graphene's properties by reversible hydrogenation: Evidence for graphane. *Science*, 2009, 323: 610—613[DOI]
- 61 Lherbier A, Blase X, Niquet Y M, et al. Charge transport in chemically doped 2D graphene. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 036808[DOI]
- 62 Wei D C, Liu Y Q, Wang Y, et al. Synthesis of N-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties. *Nano Lett*, 2009, 9: 1752—1758[DOI]
- 63 Wang X R, Li X L, Zhang L, et al. N-doping of graphene through electrothermal reactions with ammonia. *Science*, 2009, 324: 768-771[DOI]
- 64 Liu A Y, Cohen M L. Prediction of new low compressibility solids. *Science*, 1989, 245: 841—842[DOI]
- 65 Teter D M, Hemley R J. Low-compressibility carbon nitrides. *Science*, 1996, 271: 53—55[DOI]
- 66 Hod O, Barone V, Peralta J E, et al. Enhanced half-metallicity in edge-oxidized zigzag graphene nanoribbons. *Nano Lett*, 2007, 7: 2295—2299[DOI]
- 67 Kan E J, Li Z Y, Yang J L, et al. Half-metallicity in edge-modified zigzag graphene nanoribbons. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 4224[DOI]
- 68 Nhut J M, Pesant L, Tessonnier J P, et al. Mesoporous carbon nanotubes for use as support in catalysis and as nanosized reactors for one-dimensional inorganic material synthesis. *Appl Catal A-Gen*, 2003, 254: 345—363[DOI]

- 69 Serp P, Corrias M, Kalck P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. *Appl Catal A-Gen*, 2003, 253: 337—358[DOI]
- 70 Pan X L, Bao X H. Reactions over catalysts confined in carbon nanotubes. *Chem Comm*, 2008: 6271—6281
- 71 Yao Y X, Fu Q, Zhang Z, et al. Structure control of Pt-Sn bimetallic catalysts supported on highly oriented pyrolytic graphite (HOPG). *Appl Surf Sci*, 2008, 254: 3808—3812[DOI]
- 72 Zhang H, Fu Q, Yao Y X, et al. Size-dependent surface reactions of Ag nanoparticles supported on highly oriented pyrolytic graphite. *Langmuir*, 2008, 24: 10874—10878[DOI]
- 73 Pan X L, Fan Z L, Chen W, et al. Enhanced ethanol production inside carbon-nanotube reactors containing catalytic particles. *Nat Mat*, 2007, 6: 507—511[DOI]
- 74 Chen W, Fan Z L, Pan X L, et al. Effect of confinement in carbon nanotubes on the activity of Fischer-Tropsch iron catalyst. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 9414—9419[DOI]
- 75 Keller N, Maksimova N I, Roddatis V V, et al. The catalytic use of onion-like carbon materials for styrene synthesis by oxidative dehydrogenation of ethylbenzene. *Angew Chem-Int Ed*, 2002, 41: 1885[DOI]
- 76 Mestl G, Maksimova N I, Keller N, et al. Carbon nanofilaments in heterogeneous catalysis: An industrial application for new carbon materials? *Angew Chem-Int Ed*, 2001, 40: 2066—2068[DOI]
- 77 Zhang J, Liu X, Blume R, et al. Surface-modified carbon nanotubes catalyze oxidative dehydrogenation of n-butane. *Science*, 2008, 322: 73—77[DOI]
- 78 Wehling T O, Novoselov K S, Morozov S V, et al. Molecular doping of graphene. *Nano Lett*, 2008, 8: 173—177[DOI]
- 79 Schedin F, Geim A K, Morozov S V, et al. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nat Mat*, 2007, 6: 652—655[DOI]
- 80 Song Z, Cai T H, Hanson J C, et al. Structure and reactivity of Ru nanoparticles supported on modified graphite surfaces: A study of the model catalysts for ammonia synthesis. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 8576—8584[DOI]
- 81 N'Diaye A T, Bleikamp S, Feibelman P J, et al. Two-dimensional Ir cluster lattice on a graphene moire on Ir(111). *Phys Rev Lett*, 2006, 97: 215501[DOI]
- 82 Feibelman P J. Pinning of graphene to Ir(111) by flat Ir dots. *Phys Rev B*, 2008, 77: 165419[DOI]
- 83 Xu C, Wang X, Zhu J W. Graphene-metal particle nanocomposites. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 19841—19845[DOI]
- 84 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 Am Chem Soc*, 2009, 131: 8262—8270[DOI]
- 85 Yoo E, Okata T, Akita T, et al. Enhanced electrocatalytic activity of Pt subnanoclusters on graphene nanosheet surface. *Nano Lett*, 2009, 9: 2255—2259[DOI]

Progress in graphene chemistry

FU Qiang, BAO XinHe

State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China

Graphene has been extensively studied in the past five years, in particular, in the field of physics. In the present review, we intend to summarize the recent progress in graphene chemistry, which has attracted increasing attention in the past three years. First, a summary is presented about the major progress on chemical routes to graphene, showing that graphene with controlled size, thickness, and electronic structure could be obtained by chemical methods, such as chemical vapor deposition. Then, the progress in functionalization, surface modification, and doping of graphene is highlighted. The graphene related materials, such as graphene oxide, graphane, N-doped graphene, have been synthesized and they display many unique physic-chemical properties. Finally, applications of graphene and the graphene related materials in chemistry, particularly, in catalysis, were described.

graphene, graphene oxide, graphane, carbon nanotube, carbon catalysis

doi: 10.1360/972009-1537