

## 石墨烯在三个新兴应用进展

世界各地的科研人员对石墨烯报以巨大的研究热情，一方面集中于其独特的结构和优异的性质，另一方面则是聚焦于其对社会生产生活方式的改进甚至是颠覆性的应用潜力。这也是英国曼彻斯特大学Andre Geim和Kostya Novoselov团队相关工作被诺贝尔委员会认可的最重要原因之一。石墨烯潜在的重要前沿应用涉及多个方面，本文将从电化学储能、海水淡化、生物应用等角度介绍近两年以来国内外研究机构取得的一些研究进展及应用情况。

### 一、电化学储能

业内专家认为，电化学储能是石墨烯最有可能实现规模化量产的领域，尤其是在超级电容器和电池这两个方向。据印度市场研究机构Azoth Analytics在2017年8月发布的石墨烯电池研究报告，未来7年，全球石墨烯电池(包括锂离子电池、锂硫电池、超级电容器、铅酸电池等)市场的年均复合增长率将达38.34%。报告指出，电动汽车销量的增加以及人们对便携式消费电子产品需求的增长是推动石墨烯电池市场持续快速增长的主要动力;此外，可再生能源发电站的快速增加也是不可小觑的因素。欧洲区域在2016年是最大的石墨烯电池市场，到了2024年，由于消费人口以及清洁能源需求，亚太区域有望获得最高增长速率。来自美国的XG Sciences、Cabot、Graphene 3D Lab等企业将成为全球领先的石墨烯电池技术供应商。

#### 1. 电极材料

英国曼彻斯特大学国家石墨烯研究所的研究人员利用简单可扩展的丝网印刷技术，在织物表面直接印上类似柔性电池的设备，不仅像普通布料一样柔软，还可以给可穿戴设备供电。超级电容器组件是实现该方案的技术途径。清华大学研究人员采用具有超高比表面积的非堆栈石墨烯，研制出纳米结构的锂电池阳极材料，可抑制锂电池中的枝晶生长，提升其电化学性能。由于非堆栈石墨烯的孔隙容量达到 $1.65 \text{ cm}^2/\text{g}$ ，该阳极的稳定循环性能可达 $4.0 \text{ mAh/mg}$ ，比锂电池中的石墨烯阳极高出10倍多。美国斯坦福大学利用疏水、低气体渗透性的石墨烯包裹锂合金纳米颗粒，制成锂合金/石墨烯负极材料，用于以磷酸铁锂( $\text{LiFePO}_4$ )、五氧化二钒( $\text{V}_2\text{O}_5$ )、硫(S)为正极材料的锂电池中，对比实验表明，高电流密度下充放电循环400次后，电池能保持初始容量的98%。美国加州大学洛杉矶分校研究团队利用五氧化二铌( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )与氧化石墨烯混合，通过还原反应制备得到的三维多孔石墨烯复合材料，解决了电极性能随负载量急速下降的难题，首次在高负载( $>10 \text{ mg/cm}^2$ )电极中同时实现了较高的容量和极高的功率特性。华南理工大学和南卡罗来纳大学联合团队通过溶剂热方法，制备出石墨烯包覆硒化锑( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ )的多维纳米结构，具备良好的倍率性能和循环性能。为储钠性能优异的电极材料开发提供了新的研究思路和理论支持。

#### 2. 超级电容器

清华大学深圳研究生院的研究人员利用氧化石墨烯，并借助二氧化钛辅助紫外光还原，构筑得到三明治结构的“不含导电添加剂、粘结剂、商业化隔膜和集流体”的超级电容器。该电容器具有良好的机械稳定性，进行 $90^\circ$ 和 $180^\circ$ 弯曲之后，其电化学性能并未降低。中国科学院金属研究所和南京大学联合团队以高导电石墨烯泡沫为框架，设计制备出一种掺氮的三维石墨烯网络结构，氮的掺杂程度达15.8%(原子百分数)。当用作超级电容器的电极材料时，研究显示，三电极系统中在中性、酸性和碱性电解液中的比电容值分别为245、332、380F/g。在实际应用器件中，实现了297 F/g的比电容值，充放电4600次之后电容保持率为93.5%，内阻仅为 $0.4 \text{ } \Omega$ 。

利用(类)电池材料和(类)电容器材料组装制得的离子电容器也是一大研究热点，这类器件集聚了电池和超级电容器的优点，即具有较高的能量密度，而且倍率高、使用寿命长。美国加州大学洛杉矶分校以介孔单晶二氧化钛/石墨烯复合材料作为负极，商业化活性炭为正极，制备出具有较高工作电压(1~3.8 V)的钠离子电容器。通过优化石墨烯含量，可实现高储钠容量(5C下为 $126 \text{ mAh/g}$ )、高倍率(20C，约1min充放电)和长循环寿命(18 000圈无明显衰减)。

### 二、海水淡化等分离膜

随着人口的增长以及一定程度上由于气候变化引起的水供给减少，寻找水源成为越来越迫切的一项任务。地球上的淡水资源只占水体总量的3%不到，淡化海水或将是出路之一。

而“多功能”的石墨烯也参与到了这一领域当中。日本信州大学和美国宾夕法尼亚州立大学组成联合团队利用喷涂技术将溶液中的氧化石墨烯和少层石墨烯组成的混合物喷涂到经过聚乙烯醇改性的聚砜树脂膜上，可实现85%盐分、96%染料的分选，尽管处理之后的海水暂无法饮用，但可用于农业灌溉。同时，石墨烯的加入可提高膜对氯的耐受性[[4]]。北京大学利用等离子体增强化学气相沉积方法制备出具有连续孔隙的多级结构石墨烯泡沫：在多孔石墨烯泡沫的框架上构筑了垂直的石墨烯纳米片阵列结构。该轻质泡沫具有良好的抗腐蚀性，可用于污水处理、海水淡化等光热转换应用。在海水淡化方面，太阳蒸汽转化效率逾90%，高于大多数现有的光热转换材料，并且具有较好的循环性和耐久性。美国华盛顿大学的工程师利用细菌产生的纳米纤维，制成2层生物膜，可用于水的净化。其中，上层含有可吸收太阳能产生热量的氧化石墨烯，下层则是原始纤维素。净化过程类似于海绵吸水，杂质留下来后，干净的水被蒸发到了上层。英国曼彻斯特大学的一项研究显示，经过不同湿度处理之后，氧化石墨烯的层间距可控制在0.64~0.98 nm，将宏观厚度为100 μm的氧化石墨烯膜用环氧树脂封装进行物理限制后，可有效抑制其在水中的溶胀，对氯化钠(NaCl)的截留率可达97%。通道减小，会使得离子渗透率以指数形式下降，但并不大影响水分子的传质速度。

除了海水淡化，油水分离也是研究热点之一。中国科学技术大学首次在多孔疏水亲油吸附材料中引入焦耳热效应，利用离心辅助浸涂覆技术，设计出具有原位加热和油水分离功能的石墨烯功能化海绵，原油吸附时间降低了94.6%。通过阵列电极设计，可实现规模化生产，具有广泛的应用前景。

### 三、生物应用

单层石墨烯是碳原子以sp<sup>2</sup>杂化连成的单原子层，厚度仅为0.335 nm，具有极大的比表面积，可负载包括药物、生物活性分子、荧光分子、电化学活性分子以及金属原子等在内的各种分子，实现在靶向药物输送、细胞成像、肿瘤治疗以及生物分子检测、分离等领域的应用。美国伊利诺伊大学芝加哥分校的一项研究发现，脑细胞与石墨烯相互作用后，可区分出活跃的癌细胞和普通细胞。当石墨烯遇到癌细胞时，后者使前者的电荷重新分布，使其表面具有更多的负电荷，并释放出更多的质子。美国罗格斯大学新布朗斯维克分校的研究人员利用人体的呼出气冷凝液，设计了一种基于石墨烯的生物传感器，可以早期检测哮喘发作，改进哮喘及其他呼吸系统疾病的治疗。

石墨烯量子点有望替代重金属量子点，其具有可调的光致发光性、低细胞毒性以及较好的生物相容性，在细胞成像、生物传感和药物输送等方面已取得一定的研究成果。在“2017中国(无锡)石墨烯创新创业大会”上，中国科学院上海微系统与信息技术研究所的创业团队展示了“掺杂石墨烯量子点在肿瘤极早期侦测及可视化智能治疗中的应用”项目成果，通过将石墨烯量子点用于肿瘤发现及治疗过程，极大提高了肿瘤的发现率及治疗效果。

### 四、其他

除了上述领域的应用，石墨烯在图像传感、太赫兹器件、电磁屏蔽等领域也有众多新兴应用。西班牙光子科学研究所的研究人员将金属、PbS胶量子点半导体材料与石墨烯相混合，并置于CMOS晶圆上，与图像处理芯片封装单元和读取电路相连，研制出能感应300~2000 nm波长的高分辨图像传感器，完整地覆盖了整个可见光范围[[4]]。意大利国家研究理事会纳米科学研究所、英国剑桥大学组成的联合团队制备出一种太赫兹可饱和吸收器，与其他设备相比，其吸收调制数量级要高一级。中国电子科技集团公司第十三研究所与中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所研制出可在室温环境下工作的低阻抗高灵敏度石墨烯太赫兹探测器，实现外插混频和分谐波混频探测，最高探测频率达650 GHz，工作频率和灵敏度均达到同类探测器中的最高水平。

碳纳米管、石墨烯等传统的单体碳材料由于受到单一结构特征的限制，电磁屏蔽效能较难以进一步提升。为解决这一问题，西北工业大学研究人员通过化学气相沉积方法，将石墨烯纳米片与碳纳米管进行杂化连接，利用杂化体所具有的跨尺度缺陷、界面实现了对电磁波吸收屏蔽效能的提升。研究显示，与同密度碳纳米管泡沫相比，该杂化体泡沫的电磁屏蔽效能提高了80%~110%，比屏蔽效能达到6 600 dB/(g/cm<sup>3</sup>)为当前报道的最高值。

### 五、展望

自2004年，石墨烯以稳定的形态出现以来，以其独特的物理化学性质和二维结构受到全世界科研界和产业界等的密切关注。无论是理论研究还是实验研究，石墨烯都展现出重大的科学意义和应用价值。近年来，石墨烯在制备、表征、应用等领域的研究进展层出不穷，取得了众多的研究成果，然而也存在一定的问题。可以说，从实验室到市场还有很长的一段路要走。例如，诸多的石墨烯产品是多晶复合体，而不是完整的单晶，这就使得优异性能大打折扣。此外，石墨烯没有带隙，这在电子领域是一短板，如果要取代硅基晶体管，则需人工植入带隙，然而这并非易事。因而，“类石墨烯二维材料”成了又一个新的研究热点。当前，世界各地的研究人员仍需继续努力，方可早日实现石墨烯名副其实地才尽其用。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/118671.html>