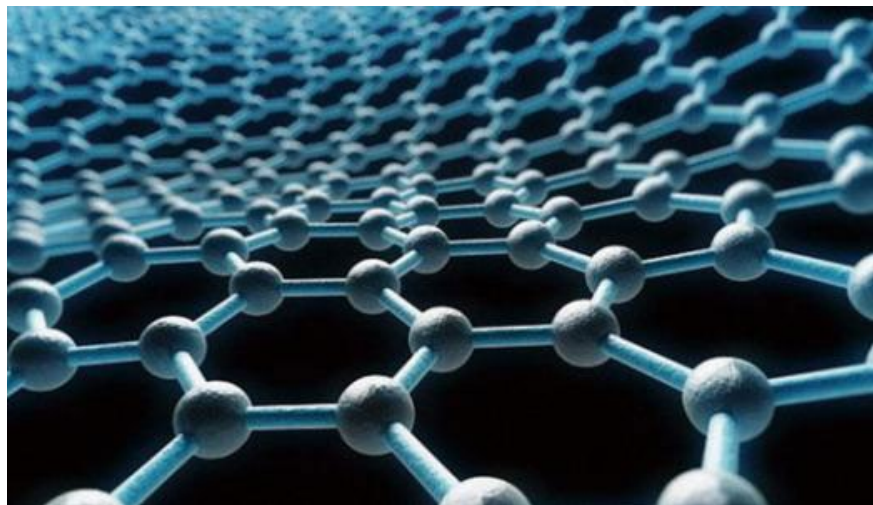


# 石墨烯材料发展现状与趋势

■文 / 史冬梅 何大方 张雷

(科技部高技术研究发展中心; 江南石墨烯研究院; 钢铁研究总院)

石墨烯具有导电性高、韧度高、强度高、比表面积大等突出的性质,在半导体、航空航天、能源、环境等众多领域具有广阔的应用前景。随着石墨烯制备与应用技术的不断完善,石墨烯对传统产业的升级换代和高端制造业的发展都将产生巨大的促进作用。本文对石墨烯国内外发展现状和趋势进行了梳理分析,并提出了我国进一步研究重点与对策建议。



## 一、关于石墨烯材料

### 1. 定义与内涵

石墨烯是紧密堆积成二维六方蜂窝状晶格结构单层碳原子。单层石墨烯厚度仅为 0.35 纳米,是目前已知最轻最薄的材料,它在室温下的电子迁移率为  $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,是光速的  $1/300$ ,理论比表面积达  $2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,

全波段光吸收只有 2.3%,导热率高达  $5000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,杨氏模量超过 1100 GPa,抗拉强度超过 130 GPa,且韧性非常好。

### 2. 主要作用与意义

石墨烯具有结构稳定、导电性高、韧度高、强度高、比表面积超大等突出的物理化学性质,在半导体、光伏、能源、航空航天、国防军工、新一代

显示器等领域都将带来革命性的技术变革,一旦量产必将会成为下一个万亿级的产业,将会成为国民经济增长的重要组成部分。发展石墨烯产业对带动制造业相关下游产业技术进步,提升创新能力,加快转型升级,抢占新一轮竞争制高点,都有着重要的经济和社会意义。

## 二、世界发展现状与趋势

由于石墨烯的重要特性和巨大应用价值,美国、欧盟、日本和中国等 80 多个国家皆将石墨烯材料的发展提高到战略高度,相继投入数十亿美元用于石墨烯材料的研究和开发。欧盟委员会将石墨烯列为仅有的两个“未来新兴技术旗舰项目”之一。美国将石墨烯视为支撑未来科技发展的战略性新兴产业。各国企业也积极进行石墨烯产业的布局,据统计,全球有近 300 家公司涉足石墨烯相关的研究和开

发,其中包括 IBM、杜邦、洛克希德·马丁、波音、三星、陶氏化学、索尼等科技巨头。

### 1. 石墨烯规模化制备技术

迄今为止,石墨烯的产业化已取得了重要进展。国外的 CVD Equipment Corporation、Graphene Nanochem PLC、Vorbrck Materials、XG Sciences 等公司实现了石墨烯的规模化生产。虽然吨级以上的石墨烯粉体生产线已经建成,但是普遍存在质量低、制备过程污染等问题,无法体现石墨烯的各种优异性能,严重阻碍了石墨烯的大规模应用。

石墨烯薄膜产品存在因生长过程导致的结构缺陷和因转移过程导致的表面污染,普遍电阻较高,远大于传统铟锡氧化物透明导电膜,无法体现其优异的电学性能,从而未在电子器件、半导体工业等领域得到广泛应用。

### 2. 石墨烯应用在功能化器件

在太阳能电池方向,石墨烯可能是替代铟锡氧化物的理想之选。

美国麻省理工学院的研究人员在柔性石墨烯片上涂覆纳米线,生产出低成本、透明以及柔韧性佳的太阳能电池,能够在窗户、屋顶以及其他物体的表面使用。美国佛罗里达大学研究人员通过对石墨烯材料进行掺杂处理,获得的石墨烯太阳能电池的能量转化率高达 8.6%。

在柔性显示方向,韩国三星和成均馆大学联合研发出 40 英寸的石墨烯触摸屏面板;与首尔大学联合开发出石墨烯触摸屏,并将安装到三星电子的“Galaxy 智能型手机”。

### 3. 石墨烯应用在功能涂层

石墨烯具有特殊的片层共轭结构和优异的电学性能,可以利用石墨烯制备出同时具有物理防腐和化学防腐

性能的防腐涂层。

美国明尼苏达大学研究人员将改性的石墨烯加入到聚氨酯涂层中,发现 0.5wt% 的添加量就能得到导电聚氨酯涂层,3.0wt% 的添加量可将抗拉强度提升 10 倍。韩国济州大学研究人员将氧化石墨烯加入醇酸树脂制备了一种新型的纳米涂料,能够抑制细菌在其表面生长。

### 4. 石墨烯应用在结构功能一体化复合材料

石墨烯具有较高的杨氏模量和本征强度,可以利用调控石墨烯的界面性质,如亲疏水性,用于提高聚合物材料的力学性能及耐磨性能等。

美国辛辛那提大学研究人员研究了石墨烯/聚酰亚胺复合材料的橡胶态高弹模量,发现石墨烯含量为 28vol% 时,复合材料橡胶态高弹区的模量增加了 4000 倍;美国伦斯勒理工学院研究人员研究了石墨烯/聚四氟乙烯复合材料的润滑性能,发现 10wt% 的石墨烯添加量,使得复合材料的稳态磨损率降低了 75%。

结构完整的石墨烯表面能较低,与其他介质的相互作用较弱,很难与其他有机或无机材料均匀地复合。因此,石墨烯应用在复合材料领域未来的发展方向是,通过共价键功能化,获得特定表面性质的石墨烯产品,解决石墨烯在复合材料中的分散和界面相容性问题。

### 5. 石墨烯应用在导电油墨

与目前普遍采用的金属(金、银、铜)导电填料相比,石墨烯导电填料性能更加稳定,不易氧化,附着力较强,在导电方面,石墨烯填料具有较大的优势。

国外石墨烯导电油墨处于实验研发阶段,正在进行产业化布局。

2016 年 6 月剑桥大学的研究员成功制备了高性能的水性石墨烯导电油墨,可以任意通过喷墨打印、丝网印刷、弹性印刷、刀式涂布等成膜方法印刷在电子器件上,不同厚度的电阻仅为  $\sim 30/\text{cm}$ 、 $\sim 10/\text{cm}$ ,成本远远低于其他导电油墨体系的工业生产成本。

目前石墨烯导电油墨的电性能介于银浆和碳浆方阻值之间,只能满足较低电导率领域。长远发展方向是以获得更高导电性的石墨烯导电油墨,兼顾石墨烯的柔韧性,以满足柔性屏幕、柔性印刷电路板等电子元器件的要求。

### 6. 石墨烯应用在半导体信息产业

石墨烯的导电、导热性能远超硅和其他传统的半导体材料,随着集成电路制造技术的不断改进,由硅制成的晶体管大小正接近极限(15nm 甚至 10nm 以下),而石墨烯有望取代硅成为新一代电子元器件材料。

2008 年,Merici 等人首次实现石墨烯晶体管的运行速度达到 14.7GHz;2010 年 IBM 的研究人员将石墨烯晶体管的截止频率提高到 100GHz;2012 年石墨烯晶体管的截止频率已达到 350GHz,已远超同等条件下的硅基晶体管。

石墨烯是零禁带材料,以此作为沟道的晶体管很难被关断,因此,石墨烯晶体管获得较高的开关比率一直难以实现。未来的发展方向主要是研发通过掺杂取代晶格结构中的碳原子、构建多维纳米结构或形成异质结等方法,克服零禁带问题,以实现高的开关比。

### 7. 石墨烯应用在能量储存与转换

石墨烯因具有极大的比表面积、卓越的导电性能、化学稳定性好,以

及力学性能优异,在锂离子电池、锂-硫电池等能源存储与转化方面应用前景巨大。

美国西北大学的研究人员利用自组装的方法制备了  $\text{FeF}_3/\text{石墨烯}$  正极材料,该经 100 次循环仍有  $260\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的比容量,是商业化正极材料的 2 倍。他们采用抽滤方法制备了硅/多孔石墨烯薄膜负极材料,该材料经 200 次循环仍有  $1500\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的容量。

但是由于石墨烯的比表面积大,锂盐电解质在石墨烯表面会形成钝化薄膜(SEI膜),消耗高达 30%~50% 的首次放电容量,致使首次循环库伦效率较低。未来的发展方向主要是构建结构高度有序的石墨烯复合结构,表面均匀分布孔径均一的纳米孔,各层紧密接触以提高正负极材料的容量、功率以及循环寿命。

### 三、我国发展现状与水平

我国政府高度重视石墨烯发展,工业和信息化部、发展改革委和科技部联合发布的《关键材料升级换代工程实施方案》中明确提出支持石墨烯实现批量稳定生产和规模应用。工信

部专门印发了《加快石墨烯产业创新发展的若干意见》。习近平主席在参观英国国家石墨烯研究院时提出:“中英两国在石墨烯研究领域完全可以实现强强联合”。

我国石墨烯研发起步相对较晚,但 2010 年后发展迅速,整体接近国外先进水平,部分领域实现了领先。在基础科研方面,全球石墨烯研究论文超过 12 万篇,中国占有 40%,排名第一;全球专利申请总量为 49229 件,中国专利申请量为 23953 件,占比 48.65%,排名第一。

在石墨烯产业化方面,各级政府也在积极加快产业化步伐,石墨烯薄膜和粉体已实现量产,下游应用正稳步推进。全国石墨烯产业已形成江苏常州、浙江宁波、北京等城市为首的格局。国内江南石墨烯研究院、常州二维碳素、宁波墨西等企业成为石墨烯产业的开拓者。

#### 1. 石墨烯规模化制备技术

2014 年 5 月,常州二维碳素科技有限公司宣布其第一条年产 3 万平方米石墨烯透明导电薄膜生产线实现量产;2014 年 5 月 28 日,宁波墨希公司推出了平均厚度 3 纳米的石墨烯微

粉材料,售价仅为 1 元/克;2016 年 5 月,山西煤化所完成了低成本高品质石墨烯的吨级工程化放大,中试技术通过省科技厅鉴定,形成 10 吨级成套工艺技术。

#### 2. 石墨烯应用在功能化器件

香港理工大学的研究人员将钙钛矿石墨烯太阳能电池电源转换效率提高到 12%,超越标准的透明太阳能电池,它的每瓦电力成本低于 0.5 元,意味着生产成本比硅太阳能电池成本低了 50% 以上;浙江大学的研究人员将石墨烯太阳能电池的效率提高到 18.5%,这是目前国际上获得的最高转化效率的石墨烯/半导体异质结太阳能电池。

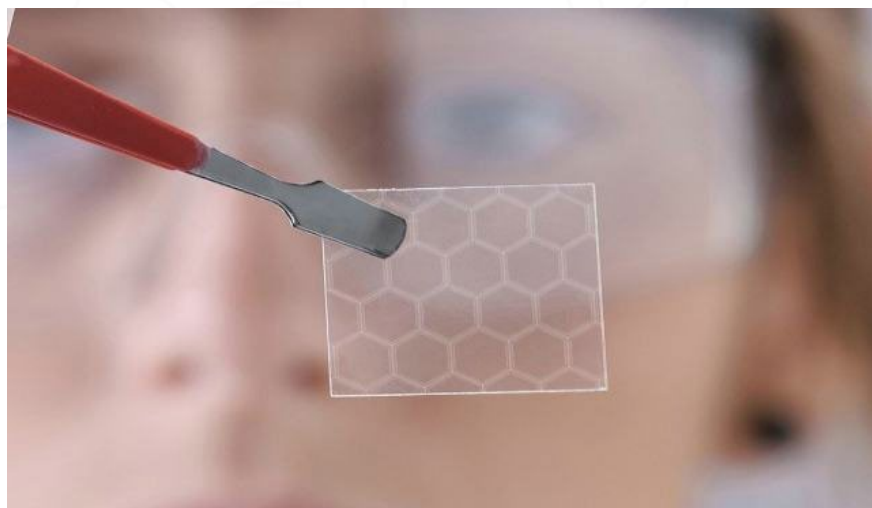
#### 3. 石墨烯应用在功能涂层

我国在石墨烯功能涂层领域布局较早,处于国际领先地位。常州第六元素材料科技股份有限公司设计的石墨烯防腐涂料耐盐雾时间达 3000 小时以上,超出传统防腐涂料性能 5 倍以上,并于去年通过了工信部的国家技术认定;济宁利特纳米技术有限责任公司将石墨烯加入到丙烯酸树脂中,制备了防污防腐涂料,耐盐雾时间超过 1000 小时,公司已完成 2000 吨石墨烯防腐涂料生产线的建设。

#### 4. 石墨烯应用在结构功能一体化复合材料

我国在石墨烯基复合材料的研究已处于国际领先水平,主要集中在对复合材料强度、导电和导热方面的研究。上海交通大学的研究人员将功能化氧化石墨烯原位聚合成石墨烯/聚酰亚胺纳米复合材料,在保持材料稳定性基础上将弹模量提高了 86.4%。清华大学、大连化物所、南开大学等研究机构也均致力于此方面的研究。

#### 5. 石墨烯应用在导电油墨







我国在石墨烯导电油墨产业化方向与国际同步。山西煤化所成功制备出性能优异的水性石墨烯导电油墨，电阻仅为 $\sim 20/\text{@}15\text{m}$ 。青岛瑞利特新材料科技有限公司建成了国内首条30吨/年的石墨烯导电油墨生产线。

#### 6. 石墨烯应用在半导体信息产业

在半导体信息产业领域，我国与发达国家仍然存在一定的差距。中科院重庆绿色智能技术研究院成功制备出7英寸的柔性石墨烯触摸屏。中科院微电子所制备出了具有极高振荡频率的石墨烯射频器件。山东大学在2英寸SiC衬底上生长出大面积石墨烯，进一步推进石墨烯半导体器件的发展。

#### 7. 石墨烯应用在能量储存与转换

我国石墨烯应用在能量存储与转换领域已经成功赶超其他国家，处于国际领先地位。2016年7月8日，东旭光电推出了世界首款石墨烯基锂离子电池产品——“烯王”。该产品与普通电池相比不仅可在满足5C条件下，

实现15分钟内快速充放电，而且可在 $-30 \sim 80^\circ\text{C}$ 环境下工作，循环寿命更高达3500次左右。

### 四、我国进一步发展重点与对策建议

#### 1. 发展重点

“十三五”前期发展重点集中于石墨烯原材料的批次稳定和可控制备，在能源、复合材料、环境等领域的产业化延伸，逐步形成产业集群；

“十三五”后期发展重点集中于石墨烯产业链的延伸及对不同领域的引领作用，全面拓展石墨烯在能源、复合材料、环境领域的产业集群。逐渐拓展石墨烯在电子薄膜、电子器件等领域的产业化进程，并在基础材料领域的研发取得世界领先地位。

同时，石墨烯粉体具有成本低、导热和导电性能优异的特点，有望短期内在能源、环境和复合材料等领域实现规模化应用，应该加强在这些领域的应用技术研究。


石墨烯薄膜具有高质量、少缺陷和卓越的导电性能，在半导体、新一代显示器等领域呈现了巨大的应用前景，应重点攻克。

#### 2. 对策与建议

为了更有效地促进我国石墨烯技术及产业发展，建议进一步采取以下对策：

首先，加强统筹。在国家层面上将石墨烯产业归口在一个部门管理，组织专家进行调研，根据不同地区优势，鼓励石墨烯企业并购重组，提高石墨烯产业集中度；政府部门应完善公共研发、技术转化与交流等平台，联合企业、院所建立产品开发、技术合作和权益共享的石墨烯产业化研究平台，避免低水平重复建设和市场的无序竞争。

其次，在石墨烯技术与应用方面，由于石墨烯应用在电子领域还处在实验阶段，最快可实现产业化应用的领域包括能源、环境和复合材料等领域。因此，建议“十三五”期间，由中央政府主导，结合地方政府，联合科研院所和企业，集中力量，通过发挥产学研各方创新资源和技术优势，实现石墨烯在这些领域的重大突破。

同时，应进一步推出产学研合作。目前，我国石墨烯产业正处于商业化应用的关键时期，政府部门应引导企业携手高校、院所，通过“产学研”相结合，充分发挥高校、科研院所与企业在基础研究和工程化生产方面的各自优势，协同攻克石墨烯产业化中的关键技术。

本报告为科技创新战略研究专项项目“重点科技领域发展热点跟踪研究”（编号：ZLY2015072）研究成果之一。感谢南京工业大学暴宁钟教授的支持。

本文特约编辑：姜念云