

国际石墨烯技术与产业发展态势研究

汤天波^{1,2}, 王 冰¹

(1. 上海市科学学研究所, 上海 200235; 2. 上海大学, 上海 200444)

摘 要:自 Andre Geim 和 Konstantin Novoselov 发现从石墨中有效分离石墨烯的方法以来, 石墨烯受到了各国政府及产业界的广泛重视。美国、欧盟各国和日本及韩国等国家, 相继开展了大量石墨烯研发计划和项目, 各国均以应用和产业化为研发重点及导向, 十分注重研发成果的商业化应用。当前, 石墨烯技术开始进入快速成长期, 正在迅速向技术成熟期跨越, 其研发主要集中在 4 个领域: 传感器、储能和新型显示、生物医学及半导体材料。有相当数量的石墨烯研发项目已顺利完成并进入商业化准备期, 各国政府纷纷制定了石墨烯“商业化时间表”, 主流企业成为石墨烯技术研发的主体力量。我国在石墨烯技术研发与产业化方面具备一定基础, 但仍待进一步布局, 期望所做研究能为我国石墨烯技术研发与产业发展提供借鉴。

关键词:石墨烯; 技术研发; 产业发展; 商业化应用

中图分类号: F416.7 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3772/j.issn.1009-8623.2014.09.008

石墨烯 (Graphene) 又称单层墨, 是一种新型的二维纳米材料, 是目前发现的硬度最高、韧性最强的纳米材料^[1]。因其特殊纳米结构和优异的物理化学性能, 石墨烯在电子学、光学、磁学、生物医学、催化、储能和传感器等领域应用前景广阔, 被公认为 21 世纪的“未来材料”和“革命性材料”^[2]。英国两位科学家因发现从石墨中有效分离石墨烯的方法而获得 2010 年诺贝尔奖。2013 年 1 月, “石墨烯”成为欧盟首批“未来和新兴技术旗舰项目 (Future & Emerging Technologies Flagships)”之一 (另一项为“人类大脑工程”), 欧盟委员会计划未来 10 年投入 10 亿欧元开展石墨烯应用技术研发与产业化研究^[3], 这再一次激起了各界对这一革命性材料的关注。

1 各国推动石墨烯发展策略

世界各国纷纷将石墨烯及其应用技术研发作为长期战略予以重点关注, 美国、欧盟各国和日本等

国家相继开展了大量石墨烯研发计划和项目^[4]。从各国政府层面举措的对比来看, 均以应用和产业化为研发重点和导向, 十分注重研发成果的商业化应用。同时, 各国也依据本国自身特点及产业发展需求, 采取多种措施开展差异化研发布局。

1.1 美国

美国石墨烯技术研发布局较为全面, 重点在石墨烯替代硅的材料技术和电子元器件、储能电池等的应用方面, 主要由美国国家自然科学基金会和以美国国防部及其下属的国防高级研究计划署 (DARPA) 为首的军方支持^[5]。

1.2 欧盟

欧盟认为, 石墨烯可能代替硅作为信息领域的基础材料, 依托第七框架计划开展大量石墨烯基础研究, 并于 2013 年 1 月将石墨烯列为“未来新兴技术旗舰项目”之一^[6], 计划组织 17 个欧盟国家的研究机构和企业 (共 126 个研究组) 共同开展石墨烯应用技术研发。

第一作者简介: 汤天波 (1984—), 男, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为科技管理与政策、知识管理及创新管理。

基金项目: 上海市科技发展基金软科学研究项目 (12692109902)

收稿日期: 2014-06-04

1.3 英国

英国在《促进增长的创新与研究战略》(Innovation and Research Strategy for Growth) 中将石墨烯确定为未来重点发展的新兴技术，重点支持石墨烯商业化应用研究。

1.4 日本

日本科学技术振兴机构(JST)于2007年开展石墨烯/硅材料及器件技术的开发项目，并以实现绿色低碳社会为目标重点支持碳纳米管和石墨烯的批量合成技术研发。

1.5 韩国

韩国以大企业牵头的石墨烯联盟为主开展商业化应用研发，原知识经济部计划投入2.5亿美元用于促进韩国石墨烯产业发展(技术研发1.24亿美元，商业化应用1.26亿美元)^[7]。

2 石墨烯技术研发现状

当前，从技术发展阶段来看，石墨烯技术已开始步入快速成长期，并正在向技术成熟期迅速跨越。全球范围内的石墨烯技术研发竞争日趋激烈，美、欧、日、韩等国家和行业龙头企业的技术优势

正在逐步形成。但总体竞争格局还未完全形成，尤其是在石墨烯在多个领域的应用拓展方面还有不少空白点，这也为我国开展石墨烯研发与产业化提供了难得的机会。

2.1 制备技术与改性技术取得突破

2.1.1 制备技术已趋于成熟

石墨烯制备技术与设备是石墨烯广泛应用的基础。一直以来，大规模制备技术是阻碍石墨烯产业化的最重要障碍。近来，石墨烯制备技术取得了若干突破。目前已形成自上而下(top-down)和自下而上(bottom-up)两种途径，并开发出了从简易低成本制造到大面积量产工艺的多种方法，包括：机械剥离、氧化还原法、化学气象沉积(CVD)、外延生长、有机合成、液相剥离等^[8-9]。各种方法各有优缺点，需要根据不同的需求进行选择(见表1)。其中，氧化还原法因成本低且易实现有望成为最具发展前景的制备方法之一。同时，各种方法的改进研究也在不断进行。日本产业技术综合研究所已开发出将CVD法的处理温度由1000℃降至300~400℃的技术，并试制出A4纸大小的触摸面板；富士通开发出在基板上直接形成石墨烯的CVD法；

表 1 多种石墨烯制备技术比较

制备技术	主要原理	特 点
机械剥离	最早的石墨烯分离方法，通过反复在石墨上粘贴并揭下粘合胶带来制备石墨烯。	优点是可获得高品质石墨烯片，成本低、操作简单；缺点是片的大小及层数难以控制、不适合量产。主要用于石墨烯物理性质和器件研究的材料制备。
氧化还原法	利用强质子酸形成石墨层间化合物，并用强氧化剂进行氧化还原。	优点是方法简单，温度较低；缺点是难以充分还原，导电性和透明性无法保证。主要用于大面积透明导电膜和涂布工艺的 TFT 制作。
SiC 晶体外延生长 ^[10]	利用硅的高蒸汽压在高温和超高真空条件下使硅原子挥发，剩余的碳原子通过结构重排在 SiC 表面形成石墨烯层。	优点是产出的石墨烯质量较高；缺点是制备条件较为苛刻，需要高真空度，成本高、效率低。
化学气相沉积 ^[11]	以铜箔、镍膜等为生长基，利用甲烷等含碳化合物作为碳源，在基体表面高温分解并逐步生长得到石墨烯。	优点是工艺简单，产出石墨烯质量高，可大面积生长，基体间转移简单；缺点是成本高，难以大规模量产。目前，主要用于纳米电子器件和透明导电薄膜研究。
有机合成 ^[10]	利用具有精确结构的小分子，精确控制其化学反应，可得到具有明确结构的石墨烯及其宏观体。目前，以多环芳烃碳氢化合物为前驱体。	优点是可实现石墨烯在分子精度的结构控制，可加工性强；缺点是产品横向尺寸较小、产出率低。目前，已能够生产石墨烯带、纳米石墨烯片、宏观石墨烯及其衍生的富碳材料等。

日本东北大学开发出在硅基板上形成 SiC 薄膜后采用 SiC 热分解法在 Si 基板上形成石墨烯膜的技术，并已制作出两极性 CMOS 逆变器等^[7]。

2.1.2 石墨烯改性技术研发受到重视

石墨烯的晶体有确定的原子和电子结构，对石墨烯材料的性能进行改变可以有效改变其晶体结构，出现多样化的物理特性，从而实现更多样的功能和丰富的应用。石墨烯可以通过化学修饰、掺杂、表面官能化和生成衍生物等技术改性，其衍生物在微电子、复合材料、化学催化、氢存储等领域有着重要的应用^[12]。目前，石墨烯氧化物、氢化物和氮化物等方面的研发与应用受到重视。

(1) 石墨烯经氧化后生成氧化石墨烯，可和如聚合物等其他材料混合形成复合材料，在有机薄膜太阳能电池和有机晶体管元件的电极制作方面有重要应用。同时，石墨烯氧化也是大规模制备石墨烯材料的有效途径，受到富士电机和索尼等企业的重视。

(2) 石墨烯与氢键结合形成石墨烯氢化物。有研究表明，石墨烷（石墨烯的两维碳氢化合物）在储氢方面具有广泛的应用前景^[13]。

(3) 石墨烯晶格中引入氮原子变成氮掺杂石墨烯或氮化碳，可实现带隙、载流子浓度、载流子极性 etc 可调，在微电子器件有较好的应用，另外还有一些特殊性质和应用有待探索。

2.2 四大领域成为应用研发的热点

石墨烯的研究和产业化发展持续升温，从石墨烯专利领域分布来看，其应用技术研究布局热点包括：石墨烯用于电池电极材料、半导体器件材料、透明显示触摸屏材料、薄膜晶体管制备与复合材料制备等^[14]。具体看来，当前石墨烯技术研发主要集中在 4 个领域。

2.2.1 传感器领域

石墨烯因其独特的二维结构在传感器中有广泛的应用，具有体积小、表面积大、灵敏度高、响应时间快、电子传递快、易于固定蛋白质并保持其活性等特点，能提升传感器的各项性能。主要用于气体、生物小分子、酶和 DNA 电化学传感器的制作^[15]。新加坡南洋理工大学开发出了敏感度是普通传感器 1 000 倍的石墨烯光传感器；美国伦斯勒理工学院研制出性能远超现有商用气体传感器的廉价

石墨烯海绵传感器。

2.2.2 储能和新型显示领域

石墨烯具有极好的电导性和透光性，作为透明导电电极材料，在触摸屏、液晶显示、储能电池等方面有很好的应用^[16]。石墨烯被认为是触摸屏制造中最有潜力替代氧化铟锡的材料，三星、索尼、辉锐、3M、东丽、东芝等龙头企业均在此领域作了重点研发布局。美国德州大学奥斯汀分校研究人员利用 KOH 对石墨烯进行化学修饰重构形成多孔结构，得到的超级电容的储能密度接近铅酸电池。密歇根理工大学科学家研发出一种独特蜂巢状结构的三维石墨烯电极，光电转换效率达到 7.8%，且价格低廉，有望取代铂在太阳能电池中的应用。东芝公司研发出石墨烯与银纳米线复合透明电极，并实现了大面积化。

2.2.3 半导体材料领域

石墨烯被认为是替代硅的理想材料，大量有实力的企业均开展了石墨烯半导体器件的研发^[17]。韩国成均馆大学开发出了高稳定性 n 型石墨烯半导体，可以长时间暴露在空气中使用。美国哥伦比亚大学研发出石墨烯—硅光电混合芯片，在光互连和低功率光子集成电路领域具有广泛的应用前景。IBM 的研究人员开发出了石墨烯场效应晶体管，其截止频率可达 100GHz，频率性能远超相同栅极长度的最先进硅晶体管的截止频率（40 GHz）。

2.2.4 生物医学领域

石墨烯及其衍生物在纳米药物运输系统、生物检测、生物成像、肿瘤治疗等方面的应用广阔^[18]。以石墨烯为基层的生物装置或生物传感器，可以用于细菌分析、DNA 和蛋白质检测，如，美国宾夕法尼亚大学开发的石墨烯纳米孔设备可以快速完成 DNA 测序。石墨烯量子点应用于生物成像中，与荧光体相比具有荧光更稳定、不会出现光漂白和不易光衰等特点。石墨烯在生物医学领域的应用研究虽处于起步阶段，但却是产业化前景最为广阔的应用领域之一。

3 全球石墨烯产业发展现状

随着石墨烯制备技术的逐步成熟和应用研发的逐步扩展，在各国政府和企业的大力推动下，研发成果转化与产业化发展迅速。截至目前，相当数量

的研发项目已顺利完成并进入商业化准备期, 石墨烯产业有望进入井喷式发展期。

3.1 各国政府纷纷制定了石墨烯“商业化时间表”

纵观各国石墨烯技术研发布局, 均以产业化为导向, 大量研发项目都制定了严格的“商业化时间表”, 充分考虑商业化前景, 合理安排商业化应用时间进度, 如: 美国“俄亥俄州研究商业化资助项目 (ORCGP)”开展锂离子电池纳米石墨烯复合电极的产业化应用, 依据商业化进程设定项目研究计划; 日本东北大学石墨烯合成项目组制定了详细的研究与产业化计划, 在技术研发的基础上力争到 2014 年开发出样品, 并于 2017 年开发出产品制造设备; 韩国宣布未来 6 年将投入 4 230 万美元, 整合国内研究力量以协助企业的石墨烯应用技术商业化, 并希望借此打造每年 17 万亿韩元的市场。

3.2 主流企业成为石墨烯技术研发的主体力量

企业尤其是行业领域内的龙头企业是各国政府研发项目的承担主角, 企业在石墨烯应用技术研发方面的努力可谓不遗余力。同时, 各国政府也非常注重与龙头企业的研发合作, 以期加快技术研发到市场化的进程, 如: 诺基亚公司从欧盟未来与新兴技术组织 (FET) 获得 13.5 亿美元资助, 开展石墨烯柔性透明导电薄膜研究; 由 FP7 资助的 NanoMaster 项目中, 有英国 Net Composites 公司、荷兰飞利浦公司、瑞士特密高公司、西班牙塑料技术研究所和意大利 Lati 公司等行业龙头企业参与。

3.3 研发注重产学研合作与协同

石墨烯技术研发的一开始, “产学研”的结合就成为了加速研发成果尤其是应用研究产业化的主要方式。欧盟“未来新兴技术旗舰项目”是打造产学研紧密结合的典型代表。从今年开始旗舰项目将组织 17 个国家学术界和产业界的 126 个研究组开展合作研究, 并计划在项目启动后通过公开征集的方式进一步扩大产学研联盟, 再吸引 20~30 个研究组, 以加强在工程领域的研究能力^[3]。韩国产业通商资源部组织韩国 41 家研究机构和 6 家企业成立石墨烯联盟, 并由三星公司、电子通信研究院、浦项制铁等牵头完成相关项目。另外, 学术界与产业界间合作也日趋紧密。如宝洁公司和戴森公司与杜伦大学合作探索石墨烯复合材料的潜在应用领域, 2014 年 6 月, 剑桥大学石墨烯研究中心和塑

料逻辑公司签署战略合作协议, 共同促进石墨烯在柔性塑料电子产品中应用研发^[19]。

4 结语

以上分析可见, 石墨烯技术与有关应用必定成为未来高新技术领域的一大亮点。我国在石墨烯技术研发与产业化方面具备一定基础, 但仍待进一步布局。截至 2012 年底, 我国石墨烯相关论文数量已经超过美国, 名列世界首位, 专利数量也仅次于美国。我国国家自然科学基金会 (NSFC) 关于石墨烯的资助项目有 1 096 项 (2007—2013 年), 石墨烯研究基础较好。2013 年 7 月, 我国成立了中国石墨烯产业技术创新战略联盟, 并于 12 月成立中国石墨烯标准化委员会, 启动了中国石墨烯研究及检测公共服务平台, 对提升我国石墨烯产品在全球的整体竞争力将起到重要的推动作用。与发达国家相比, 我国推动石墨烯技术及产业发展还存在力度小、层面低、研发布局零散、缺乏统筹规划等问题, 亟待加强规划布局, 明确发展思路和发展重点。■

参考文献:

- [1] Geim A K, Novoselov K S. The Rise of Graphene[J]. Nature Materials, 2007(6): 183-191.
- [2] Brumfiel G. Graphene Gets Ready for the Big Time[J]. Nature, 2009(458): 390-391.
- [3] 俞阳. 欧盟未来新兴技术计划概况及进展[J]. 全球科技经济瞭望, 2014, 29(4): 1-6.
- [4] 李汉清, 刘振宇, 赵霞. 石墨烯技术产业现状及发展建议[J]. 情报探索, 2014(2): 52-56.
- [5] 万勇, 马廷灿, 冯瑞华. 石墨烯国际发展态势分析[J]. 科学观察, 2010(3): 25-34.
- [6] Kroes N. Delivering 10 Years of World-Class Science[R]. Brussels: European Commission, 2013-01-28.
- [7] 王国华, 周旭峰, 刘兆平. 石墨烯技术专利分析报告[R]. 宁波: 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 2013.
- [8] 张文毓, 全识俊. 石墨烯应用研究及进展[J]. 传感器世界, 2011(5): 6-11.
- [9] 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: 1-48.
- [10] 任文才, 成会明, 刘忠范, 等. 2 维原子晶体材料的研究

- 究现状与未来[J]. 中国科学基金, 2011(5): 257-264.
- [11] 任文才, 高力波, 马来鹏, 等. 石墨烯的化学气相沉积法制备[J]. 新型碳材料, 2011, 26(1): 71-80.
- [12] 傅强, 包信和. 石墨烯的化学研究进展[J]. 科学通报, 2009(54): 2657-2666.
- [13] Sofo J O, Chaudhari A S, Barber G D. Graphane: A Two-Dimensional Hydrocarbon[J]. Phys Rev B, 2007(75): 153401.
- [14] 王国华, 周旭峰, 刘兆平. 石墨烯技术专利分析[J]. 新材料产业, 2013(11): 37-45.
- [15] 范军领. 石墨烯传感器的研究进展[J]. 材料导报, 2012(7): 31-35.
- [16] 关磊. 石墨烯的制备与应用研究进展[J]. 电子元件与材料, 2012(4): 70-73.
- [17] 嵇天浩, 孙妹, 韩鹏. 半导体/石墨烯纳米复合材料的制备及其应用进展[J]. 新型炭材料, 2013(6): 401-407.
- [18] 沈贺, 张立明, 张智军. 石墨烯在生物医学领域的应用[J]. 东南大学学报(医学版), 2011(1): 218-223.
- [19] 郑佳. 世界各国积极布局石墨烯产业基础研究与商业应用并行推进[J]. 新材料产业, 2013(9): 19-23.

Global Industry Development and Technical Improvement of Graphene

TANG Tian-bo^{1,2}, WANG Bing²

(1. Shanghai Institute for Science of Science, Shanghai 200235;

2. Shanghai University, Shanghai 200444)

Abstract: Since Andre Geim and Konstantin Novoselov found the way to effectively segregate graphene from graphite, graphene has received wide attentions from governments and industries. Numerous R&D programs have been launched by the US, EU Members, Japan, Korea and other countries in succession. The application and industrialization of graphene are the focus and direction of the research. Each country attaches great importance to the commercialization of the result of the researches. Currently, graphene technology has entered a rapid-growth period, getting ready to leap into a technological maturity stage. There are 4 main fields of the research: sensors, power storage, new type of display, biomedical science, and semiconductor materials. Many graphene programs have been completed successfully, and enter a commercial preparation period. Commercialization schedules of graphene are made respectively by governments all over the world. The mainstream enterprises have become the main force to develop graphene techniques. China possesses some basic development and commercialization abilities, but requires further arrangements. I hope this research can provide a reference to the graphene's R&D and commercialization in China.

Key words: graphene; research and development; industry development; commercialization