

专题——装备通用质量特性及寿命评估

石墨烯在装备技术相关领域的应用研究 (一)

王焕春, 马岚, 王煊军

(火箭军工程大学, 西安 710025)

摘要: 从自上而下、自下而上两方面综述了石墨烯的制备方法, 介绍了石墨烯基复合材料在气敏传感器、电化学传感器、光学与应力传感器等传感器领域的研究热点与进展, 并比较了不同应用中的物理机制与理论解释, 为石墨烯在装备技术领域的应用提供参考。最后提出了如何实现高质量石墨烯的量产, 提高单层/单晶石墨烯的质量, 如何实现石墨烯与其他材料的更好复合, 以及石墨烯基材料性能提高的机制等将是今后石墨烯应用领域研究中重点。

关键词: 石墨烯; 制备; 传感器

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2020.02.019

中图分类号: TQ127.1 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2020)02-0109-07

Application of Graphene in Equipment Technology (Part I)

WANG Huan-chun, MA Lan, WANG Xuan-jun
(Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, China)

ABSTRACT: The paper reviewed preparation methods of graphene from two aspects of top-down and bottom-up, introduced the research hot spot and progress of graphene-based composite materials in gas sensors, electrochemical sensors, optical sensors, stress sensor and other fields, and compared their physical mechanisms and application theories to provide reference for the application of graphene in the field of equipment technology. Finally, it proposed how to realize high quality graphene production, how to improve the quality of the monolayer graphene/single crystal and how to realize better composite of graphene with other materials. The mechanism to improve the performance of graphene-based materials would be the study emphasis in graphene application field in the future.

KEY WORDS: grapheme; fabrication; sensors

从2004年曼彻斯特大学的Geim和Novoselov报道成功剥离出单层石墨烯以来, 石墨烯成为物理学和材料学的研究热点, 受到了广泛的关注^[1]。石墨烯由碳原子通过 sp^2 杂化组成, 具有周期性六元环的蜂窝状晶格。单层石墨烯是已知最薄的二维晶体, 作为

其他碳材料的基本构建单元, 可以通过卷绕、堆叠等方式, 组成碳纳米管、富勒烯、三维石墨烯等多种衍生结构。石墨烯是零带隙半导体, 可以用载流子的Dirac方程来描述其独特的电子特性^[2]。无带隙半导体的这种本征特点导致了許多特有的现象, 包括弹道

收稿日期: 2019-07-22; 修订日期: 2019-08-15

Received: 2019-07-22; Revised: 2019-08-15

作者简介: 王焕春(1981—), 男, 浙江杭州人, 博士, 讲师, 主要研究方向为低维非金属光电材料。

Biography: WANG Huan-chun (1981—), Male, from Hangzhou Zhejiang, Ph.D., Lecturer, Research focus: low dimensional photoelectric no metal materials.

通讯作者: 王煊军(1965—), 男, 山东寿光人, 博导, 教授, 主要研究反向为装备安全与技术、特种能源理论与技术。

Corresponding author: WANG Xuan-jun (1965—), Male, from Shouguang Shandong, Ph. D. supervisor, Professor, Research focus: equipment safety and technology, the special energy theory and technology.

运输、基于“Berry 相位”的赝手性、室温下半整数手性量子霍尔效应以及载流子的导电性等^[3]。其超高电荷载流子迁移率 ($2 \times 10^5 \text{ cm} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 和接近光速的费米速度 (10^6 m/s), 决定了石墨烯是一种非常优异的电子材料^[4-5]。通过石墨烯堆叠角度的调制或与其他材料复合, 甚至能获得高温超导^[6-7]。除此之外, 石墨烯还具有优异的力学、光学、热学和电化学性能, 以及良好的柔韧性^[8-10]。石墨烯的发现和对其性质的研究, 在学术界激起了对二维和准二维材料研究的高潮。以石墨烯为代表的二维材料, 被广泛用于电子器件、光子和光学电路、自旋电子学、能量储存和转换、柔性显示、生物医学、智能材料和催化、传感等不同领域。

1 石墨烯的制备方法

自获得了原子层厚度的石墨烯晶体以来, 已经发展出了多种高效、低成本石墨烯的制备和合成方法, 可以获得不同维度、不同形貌和不同质量的石墨烯材料, 包括固相/液相剥离石墨、氧化石墨烯还原、石墨插层法、化学气相沉积法、外延生长、碳纳米管展开和前躯体热解法等, 如图 1 所示。

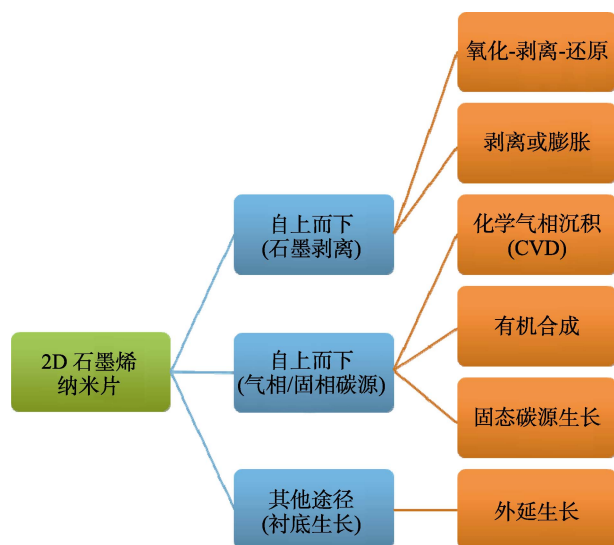


图 1 石墨烯制备方法

Fig.1 Preparation method of graphene

1.1 自上而下制备

自上而下制备是从具有层状碳结构材料中获得少层或单层石墨烯, 一般以石墨为原材料, 通过适当物理、化学、电化学的方法。

1) 直接剥离是利用超声、机械解离或流体剪力作用, 从石墨中直接剥离获得少缺陷或无缺陷石墨烯的方法。尽管胶带法证明了机械剥离石墨烯的可行性, 但这一方法产量极低, 无法应用于量产。一般认为, 在液相中对前躯体的剥离, 是制备高质量石墨烯

的有效途径之一。超声分散是常用的实验室制备方法, 通过水溶液中长时间超声处理, 部分石墨晶体分散为少层石墨烯结构。这一方法得到的石墨烯均匀性差, 无法精确控制石墨烯的原子层数。为了获得 5 层以下的石墨烯结构, 需要添加表面活性剂, 或在极性有机溶剂或离子液体中超声处理, 以增加石墨烯片层的分散性, 改善石墨烯的均一性^[11]。尽管石墨烯层与层之间的范德华力是一种较弱的分子间作用力, 但通过机械作用破坏这一分子间作用力, 获得单层石墨烯仍然较为困难。2014 年, Keith 等报道了采用流体剪切力剥离石墨烯的方法, 被称为豆浆机法^[12]。这一方法可以获得数百毫升至数百升以上的石墨烯溶液。

2) 以 Hummers 为代表的氧化-剥离-还原法, 是在石墨晶体中引入含氧官能团, 再通过剥离和还原, 得到还原石墨烯。由于含氧基团具有亲水性, 因此氧化石墨比石墨更容易解离。类似的方法还包括 Brodie 法和 Staudenmaier 法等。为了减少石墨氧化过程中有毒气体的排放, 可以用磷酸 H_3PO_4 代替 Hummers 中的 HNO_3 , 或者用 H_2O_2 代替 NaNO_3 ^[13]。经过氧化的石墨剥离后, 需使用包括肼、硼氢化钠、醇、氨基酸和其他有机物, 将其表面官能团化学还原^[14], 以恢复其导电性。溶剂热/水热、电化学还原、光催化还原和高温条件下的热处理, 也能使表面官能团通过脱水、脱羟等反应除去, 恢复石墨烯晶体结构中的 π 键。大量的实验表明, 化学还原并不能去除全部的含氧官能团, 所得到的还原石墨烯只能恢复部分 sp^2 共轭键, 其电导率仍然不及原始石墨结构 1/2。

由于层状材料范德华力较弱, 具有强烈吸收小分子进入层间, 形成包含物的趋势, 因此通过离子插层, 可以进一步减弱层间范德华力, 增大层间距, 减小剥离的能量势垒。插层后剥离的石墨烯避免了含氧官能团的引入, 一定程度上避免了对 π 共轭电子结构的破坏和缺陷的引入。辅助超声分散等机械手段, 有利于获得完整的石墨烯晶体结构。

1.2 自下而上制备

控制固态或气态碳源在金属或金属氧化物衬底上的裂解和反应, 可以获得高质量单晶石墨烯。比如在 Ni、Cu、Pt 等金属衬底和 Al_2O_3 、 MgO 等金属氧化物颗粒上, 高温或等离子体增强气相化学沉积分解碳氢化合物^[15]。相比剥离得到的石墨烯, 自下而上生长的石墨烯具有更好的晶体结构完整性, 是获得大尺寸单晶的有效手段, 是物理机制研究、器件制作或原位研究的常用手段。然而石墨烯的生长一般要求较高的制备条件, 包括高真空和高温, 并且从衬底上转移石墨烯困难, 产率低, 成本高。用于自下向上的制备工艺的前躯体, 即包括具有类似结构的多环芳烃, 也可以用壳聚糖、葡萄糖等自然界的有机物, 或使用

SiC 等含碳固态物质作为碳源。

2 石墨烯在传感器中的应用

传感器是一种可以接受外界环境变化量、按一定规律转化为可测信号的测量单元,一般都以电信号的形式输出。相比半导体传感器和有机高分子传感器,石墨烯基传感器具有更大的表面积和更好的力学性能。在室温条件下其能带结构、载流子浓度与输运性质可对应力、光照、表面吸附分子等多种条件作出响应。石墨烯与半导体、金属氧化物和有机高分子材料的复合,可以实现两者之间电子和空穴的同时转移。因此,石墨烯被认为是一种新颖的传感器材料。

2.1 气敏传感器

2007 年 Novoselov 课题组首次将机械剥离的石墨烯应用于检测 NO_2 、 NH_3 、 CO 、 H_2O 等气体,检测限可达 ppb (parts per million) 数量级,可与当时报道的基于其他材料的最灵敏气体传感器相比较^[16]。通过抑制热噪声、减小接触电阻等方式,最终可以实现单分子 NO_2 的检测。这一工作开辟了石墨烯材料气体检测领域的先河。

机械剥离的石墨烯虽然具有较为完整的晶体结构,但效率低。化学气相沉积法可以在金属基底上获得大面积的石墨烯单晶^[17-24],通过转移获得单层石墨烯传感器。利用这一方法对 O_2 的检测限可达 1.25%^[25]。通过等离子体增强 CVD 方法制备的垂直于基底生长的石墨烯片层,能实现对 NH_3 和 NO_2 的检测^[26]。

石墨烯对气体分子的检测,是基于气体分子中电子与石墨烯共轭电子的耦合引起单层石墨烯导电性的明显变化,或者气体分子吸附过程中,石墨烯表面会产生特殊的俘获、散射中心,导致其载流子输运性能发生变化。同时不同气体分子的这一影响存在明显差别,这也为选择性检测气体提供了可能。Balandin 课题组制作的基于本征石墨烯的二极管型气体检测器^[27],可以实现选择性检测不同气体。然而作为气体检测器,气体吸附和脱附过程是影响灵敏度、响应速度、重复性的重要因素。通过适当的调节,石墨烯基气体传感器可以获得 ppq 级甚至单分子的气体检测^[22,28]。

与本征石墨烯传感器相比,掺杂石墨烯、缺陷态石墨烯的气体传感特性有不同的作用机理。缺陷态石墨烯与 CO 、 NO 、 NO_2 等分子的相互作用强,但是和 NH_3 等作用较弱,这是因为石墨烯缺陷能与这些分子形成化学键合作用。N 掺杂和 B 掺杂可以进一步加强 NO_2 的成键作用,提高检测灵敏度。Masel 认为传感有机气体的灵敏度与石墨烯表面缺陷的种类和分布状态有密切关系^[29]。通过臭氧氧化、切割石墨烯带等

方式引入缺陷,都可能提供更多的吸附气体活性位点,从而提高检测的灵敏度。利用氧化石墨烯的还原,可以保留石墨烯表面部分含氧官能团,造成原子空位等结构缺陷,同时兼具石墨烯的高导电特性,也可以实现高灵敏度、选择性的气体检测^[30-32]。

一些半导体材料,如 ZnO 、 SnO_2 、 Cu_2S , 具有独特的离子电导率,丰富的表面态和缺陷,为气体吸附提供了活性位点^[33-35]。气体分子在半导体表面的吸附,会形成耗尽层和表面能带弯曲,或形成表面氧空位,提高表面导电性,这是半导体气敏材料的作用机理。由于石墨烯良好的导电性和丰富的活性位点,与半导体气敏材料的复合,可以改善半导体材料的这种传感性能。石墨烯与 ZnO 纳米棒的复合,可以实现室温下对 H_2S 的检测^[36]。石墨烯表面复合 Cu_2O 纳米线,可用于 NO_2 的高灵敏检测^[37]。 SnO_2 纳米粒子/石墨烯复合材料被广泛用于检测 NH_3 、 NO_2 、 H_2 、 CO 等。通过水热法复合 $\text{rGO/SnO}_2/\text{Au}$,可以在室温下对 NO_2 获得响应时间和恢复时间短、灵敏度高的气体传感器^[38]。

由于石墨烯稳定的物理和化学性质,多种方法都可以获得半导体/石墨烯复合结构。一步溶剂热法可以原位合成含有纳米粒子的 $\text{Cu-Cu}_2\text{O/rGO}$ 复合材料,通过控制原料比,可以在室温下获得良好的 NO_2 气敏性能 (0.05%) 以及在多种混合气体中的 NO_2 选择性。类似的方法还可以获得 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 、 SnO_2/rGO 气凝胶气敏材料^[39]。通过控制制备条件,石墨烯可以与多种纳米结构 (纳米片、纳米粒子、纳米棒) 复合,形成三维拓扑网络结构。对于金属氧化物(MO_x)/石墨烯复合气敏性能的提高存在不同的理论解释。一种解释认为:石墨烯优良的电学性质有助于电子转移;金属氧化物和石墨烯的界面之间存在 Schottky 势垒,电子可以从 MO_x 转移到石墨烯,通过石墨烯作为中介,复合材料表面的 O_2 分子获得电子形成化学吸附氧;和纯 MO_x 比,复合材料表面化学吸附氧浓度更大,电子耗尽层厚度更大。第二种解释认为,在 n 型半导体与 p 型石墨烯组成的复合体系中,两者界面存在大量的 p-n 结,电子和空穴可以同时转移,方向相反。在结区由于载流子复合,使有效载流子浓度降低。而还原气体的吸附,对载流子的复合造成影响,由此改变了电导率。也有人认为在界面处形成新的 C—O—M (金属离子) 键,有助于提高界面处电荷转移速率,从而提高传感性能。第三种解释认为由于石墨烯在复合体系中一般以三维网络结构存在,大的比表面积可以提供更多的活性位点,多孔性质也可以提高测试气体的扩散速率,有助于响应过程中测试气体与材料的良好接触,也利于恢复过程中气体的快速脱附。不同的理论解释适用于不同的材料体系。

与导电高分子复合,石墨烯基气敏材料能表现出更好的性能。与金属氧化物气体传感不同,导电高分

子的气敏特性具有更强的选择性。聚噻吩对 NO_2 有较好的气敏特性, 由于聚噻吩与石墨烯之间存在 $\pi-\pi$ 键, 可以引起载流子密度增加, 以及两者之间可能存在电子转移, 导致复合材料电阻减小。红外分析也表明由于石墨烯的存在, 聚噻吩链上电子离域能减小, NO_2 从杂化材料夺取电子更加容易, 使得聚噻吩与石墨烯复合材料气敏性能更高。利用水热法和化学氧化聚合法分别制备出了三元复合气敏材料 PTh/3D-rGO/ WO_3 与聚吡咯(Ppy)/3D-rGO/ In_2O_3 , 室温下对 NO_2 、 NH_3 的灵敏度、响应和恢复时间, 都是由于具有单一聚合物或有机/无机二元复合材料^[40]。

2.2 电化学传感器

电化学传感器能够将分析对象的化学或生物信息转化为电信号输出。待测物电极表面发生氧化还原反应, 根据电化学响应机理的不同, 又可分为电流型、电位型和电阻型化学传感器。石墨烯具有良好的生物兼容性和导电性, 电化学工作者致力于开发新型石墨烯和石墨烯基复合材料的电化学传感器。理想的石墨烯表面呈惰性状态, 在电化学领域应用时, 通过适当的修饰和设计, 石墨烯基传感器可以实现对多种化学组分的灵敏检测。

贵金属对多数化学反应具有良好的催化性能, 同时良好的导电性和纳米晶特有的等离子共振效应, 使其可以大大提高石墨烯的电化学敏感性。石墨烯负载铂复合材料发展起来的无酶传感器, 已应用于葡萄糖、 H_2O_2 和一些小分子(如草酸、抗坏血酸、尿酸等)的检测^[41-42]。通过共沉淀获得的 GN-Pt-CS 玻碳电极, 对胆固醇有着非常宽的检测范围($2.9 \times 10^{-3} \sim 6.9 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$), 非常低的检测限($8.3 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$), 灵敏度达到了 $12 \text{ mA} \cdot (\text{mol/L})^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ^[43]。石墨烯-壳聚糖/金纳米粒子修饰电极能同时测定水体中 SO_3^{2-} 和 NO_2^- , 检出限($S/N=3$)达到 $1 \mu\text{mol/L}$ 和 $0.25 \mu\text{mol/L}$ ^[44]。由于大分子化学待测物的电化学活性较低, 在电极上的电化学信号弱, 检测难度大。通过高暴露活性位点新型石墨烯结构与纳米银复合, 银-石墨烯复合电极对环境水体中甲硝唑的检测也具有非常好的稳定性^[45]。静电自组织获得的 CTAB-Gr-Pt/GCE 修饰电极和 PDDA-Gr-Pd/GCE 修饰电极, 对日落黄和柠檬黄等偶氮类化合物都具有高的灵敏度、较宽的检出范围和较低的检出限, 可以作为新的检测方法用于实际样品^[46]。

与昂贵的贵金属纳米粒子复合获得优异的传感特性相比, 低成本催化材料(低维碳材料、导电聚合物、纳米金属或金属氧化物等)修饰的石墨烯也表现出了良好的电化学传感性能。利用聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)和多壁碳纳米管(MWNTs)修饰石墨烯, 通过层层自组装的方法在玻碳电极的表面制备了均一(PDDA/GR/PDDA MWNTs)多层膜, 对 H_2O_2

的检出限达到 $1.2 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ ($S/N=3$), 甚至优于贵金属复合石墨烯电极^[47]。利用脉冲恒电位和电沉积法制备的纳米镍(NiNPs)-聚3,4-乙烯二氧噻吩石墨烯(PEDOT-rGO)复合膜, 可以作为葡萄糖的检测无酶传感器, 同样具有低的检出限($0.7 \mu\text{mol/L}$)和宽的线性范围($2 \mu\text{mol/L} \sim 58 \text{ mmol/L}$)^[48]。用多步反应获得的 PDDA-Gr- WO_3 /GCE 修饰电极和 PDDA-Gr-Ni/GCE 修饰电极, 通过 PDDA 的增敏作用, 利用金属氧化物和纳米金属离子的催化活性, 对水体中苋菜红和诱惑红的检出限可以达到 nmol/L 的数量级, 完全可以实现痕量检测^[46]。

除了与金属纳米结构复合外, 非金属材料与石墨烯的复合, 也能获得良好的检测性能。氧化石墨烯与磷钨酸层层组装的纳米结构、石墨烯与聚合染料纳米复合物也表现出对植物生长激素类大分子良好的检测限^[49]。

2.3 光学与应力传感器

石墨烯本身为零带隙半导体, 通过无序、掺杂或外场等手段, 能有效地打开石墨烯费米能级附近的带隙, 从而大大改变本身的电子结构和其他性能。基于这一特性, 经特殊设计的石墨烯基结构材料, 可以对微弱的外场激励做响应, 在声、光、机械振动检测方面得到应用, 作为宽频率、高灵敏度响应的超声传感器或超敏发声器、超敏麦克风组件。

完美石墨烯由于在面内具有极高的机械强度, 使其应用于应力传感器件时, 应力测量范围不大, 测量精度不够高。Smith 利用悬浮于空腔中的单层石墨烯制备的压力传感器, 检测阈值为 100 kPa , 灵敏度值仅为 $2.66 \times 10^{-5} \text{ kPa}^{-1}$ ^[50]。利用第一性原理方法研究面内应力作用下石墨烯的能带结构和电子态密度, 发现由于外加非对称应变破坏石墨烯系统的对称性, 能有效改变石墨烯费米能附近的电子结构, 产生带隙; 面内沿横向和纵向对称分布的应变, 并不能打开石墨烯的费米能附近的能隙^[51]; 外加任意方向的应变(应力), 能在石墨烯体系中产生带隙, 但需要超过某一阈值。因此通过微纳结构的设计, 能实现石墨烯对外场激励较大的响应。宋鹏鸿^[52]利用光雕技术对氧化石墨烯进行了图案化还原, 特殊的凸起结构组成压力感应阵列所产生的压阻效应器件的线性响应范围、灵敏度和使用寿命都得到了提高。基于隧穿效应设计的纳米石墨烯薄膜波纹结构应力传感器, 其应力测量范围超过 30%, 灵敏因子能提高到 500 以上^[53]。

由于石墨烯具有柔韧性好、透明度高、质量轻、生物相容性好等特点, 基于该活性材料的柔性应力/应变传感器成为可穿戴电子产品中低能耗电子器件理想的候选组件。以 rGO 矩阵作为活性层的多功能传感器, 在探测应力大小的同时, 还可以基于热电效应和电流信号大小, 判断施力物体的温度, 实现了对

人体皮肤触觉和温度两种感应功能的模仿^[54]。利用 rGO 和 PU 弹性材料组成的全透明、高弹性场效应晶体管阵列,能同时实现压力和温度等物理信号的分布式探测和显示,具有良好的应用前景。

另外,基于石墨烯良好的分散性、稳定性和透明性,既可以分散在弹性基体(如弹性乳胶和丁腈橡胶)中,利用凹版印刷技术制作成图案化印刷式应力传感器^[55],也可以多层石墨烯、石墨烯与金属纳米颗粒等组成复合薄膜结构,制作成光纤声波传感器和 SERS 传感器^[56-57]。更为重要的是,石墨烯电子结构与应力作用的强烈耦合效应和电子-电子强关联性,为应力调控低维石墨烯结构光电性能,以及光-电-力耦合测量提供了丰富的理论解释和应用基础^[58]。外加磁场的加入,为上述几种物理量测量提供了新的调控手段,增加了应用的可能。

3 展望

石墨烯是 21 世纪备受关注的材料。由对石墨烯的研究,引发的对于二维材料研究的热潮,仍然方兴未艾。作为碳的同素异形体,其物理机制和应用仍然吸引着众多的研究兴趣。与石墨烯相关技术的应用与开发,甚至引领着某些领域发展的趋势。石墨烯在柔性电子产品中的成功应用,使柔性显示、可穿戴电子设备正展现出广阔的前景。石墨烯在能源、传感器和应力与强度等力学性能方面展现出来的优异性能。可以预见,在军事装备领域,将会有越来越多的石墨烯基材料和技术的推广、应用。同时,石墨烯的开发利用,仍有一些技术、机理处于未成熟的阶段。如何实现高质量石墨烯的量产,提高单层/单晶石墨烯的质量,如何实现石墨烯与其他材料的更好复合,以及石墨烯基材料性能提高的机制等,将会是今后石墨烯应用领域研究不可避免的课题。

参考文献:

- [1] GEIM A K N, NOVOSELOV K S. The Rise of Graphene[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(3):183-191.
- [2] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Two-dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene[J]. *Nature*, 2005, 438(7065): 197-200.
- [3] ZHANG Y, TAN Y W, STORMER H L, et al. Experimental Observation of the Quantum Hall Effect and Berry's Phase in Graphene[J]. *Nature*, 2005, 438(7065): 201-204.
- [4] NOVOSELOV K S, MOROZOV S V, MOHINDDIN T M G, et al. Electronic Properties of Graphene[J]. *Physica Status Solidi B*, 2007, 244(11): 4106-4111.
- [5] BOLOTIN K I, SIKES K J, JIANG Z, et al. Ultrahigh Electron Mobility in Suspended Graphene[J]. *Solid State Communications*, 2008, 146(9): 351-355.
- [6] CAO Y, FATEMI V, DEMIR A, et al. Correlated Insulator Behaviour at Half Filling in Magic Angle Graphene Superlattices[J]. *Nature*, 2018, 556: 80-84.
- [7] CAO Y, FATEMI V, FANG S A, et al. Unconventional Superconductivity in Magic Angle Graphene Superlattices[J]. *Nature*, 2018, 556: 43-50.
- [8] LEE C, WEI X, KYSAR J W, et al. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene[J]. *Science*, 2008, 321(5887): 385-388.
- [9] GEIM A K. Graphene: Status and Prospects[J]. *Science*, 2009, 324(5934): 1530-1534.
- [10] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W, et al. Superior Thermal Conductivity of Single-layer Graphene[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(3): 902.
- [11] HERNANDEZ Y, NICOLOSI V, LOTYA M, et al. High Yield Production of Graphene by Liquid Phase Exfoliation of Graphite[J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(9): 563-568.
- [12] KEITH R P, ESWARAI AH V, CLAUDIA B, et al. Scalable Production of Large Quantities of Defect Few Layer Graphene by Shear Exfoliation in Liquids[J]. *Nature Materials*, 2014, 13: 624-630.
- [13] MARCANO D C, KOSYNKIN D V, BERLIN J M, et al. Improved Synthesis of Graphene Oxide[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(8): 4806.
- [14] DREYER D R, PARK S, BIELAWSKI C W, et al. The Chemistry of Graphene Oxide[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 39(1): 228-240.
- [15] REINA A, JIA X, HO J, et al. Large Area, Few-layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(1): 30-35.
- [16] SCHEDIN F, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Detection of Individual Gas Molecules Adsorbed on Graphene[J]. *Nat Mater*, 2007(6): 652-655.
- [17] 苑文静. 基于化学修饰石墨烯传感器的研究[D]. 北京: 清华大学, 2016.
YUAN Wen-jing. Research of Chemically Modified Based on Graphene Sensor[D]. Beijing: Tsinghua University, 2016.
- [18] GAUTAM M, JAYATISSA A H, SUMANASEKERA G U. Synthesis and Characterization of Transferable Graphene by CVD Method[C]// 2010 IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference. Monterey: IEEE, 2010.
- [19] WU W, LIU Z H, JAUREGUI L A, et al. Wafer-scale Synthesis of Graphene by Chemical Vapor Deposition and Its Application in Hydrogen Sensing[J]. *Sens Actuators, B*, 2010, 150: 296-300.
- [20] GAUTAM M, JAYATISSA A H. Graphene Based Field Effect Transistor for the Detection of Ammonia[J]. *J Appl Phys*, 2012, 112: 64304-64310.
- [21] SUK J W, KITT A, MAGNUSON C W, et al. Transfer of CVD-grown Monolayer Graphene onto Arbitrary Substrates[J]. *ACS Nano*, 2011(5): 6916-6924.
- [22] KAYHAN E, PRASAD R M, GURLO A, et al. Synthesis,

- Characterization, Electronic and Gas-sensing Properties Towards H₂ and CO of Transparent, Large-area, Low-layer Graphene[J]. *Chem Eur J*, 2012, 18: 14996-15003.
- [23] GOMEZ DE A L, ZHANG Y, SCHLENKER C W, et al. Continuous, Highly Flexible, and Transparent Graphene Films by Chemical Vapor Deposition for Organic Photovoltaics[J]. *ACS Nano*, 2010(4): 2865-2873.
- [24] YANG G, LEE C, KIM J, et al. Flexible Graphene-based Chemical Sensors on Paper Substrates[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2013(15): 1798-1801.
- [25] CHEN C W, HUNG S C, YANG M D, et al. Oxygen sensors Made by Monolayer Graphene under Room Temperature[J]. *Appl Phys Lett*, 2011, 99: 243502-243504.
- [26] YU K H, WANG P X, LU G H, et al. Patterning Vertically Oriented Graphene Sheets for Nanodevice Applications[J]. *J Phys Chem Lett*, 2011(2): 537-542
- [27] RUMYANTSEV S, LIU G, SHUR M S, et al. Selective Gas Sensing with a Single Ristine Graphene Transistor[J]. *Nano Lett*, 2012(12): 2294-2298.
- [28] CHEN G G, PARONYAN T M, HARUTYUNYAN A R. Sub-ppt Gas Detection with Pristine Graphene[J]. *Appl Phys Lett*, 2012, 101: 53119-53123.
- [29] SALEHI-KHOJIN A, ESTRADA D, LIN K Y, et al. Polycrystalline Graphene Ribbons as Chemiresistors[J]. *Adv Mater*, 2012, 24: 53-57.
- [30] YAVARI F, KORATKAR N. Graphene-based Chemical Sensors[J]. *J Phys Chem Lett*, 2012(3): 1746-1753.
- [31] ROBINSON J T, PERKINS F K, SNOW E S, et al. Reduced Graphene Oxide Molecular Sensors[J]. *Nano Lett*, 2008(8): 3137-3140.
- [32] Lu G, Ocola L E, Chen J. Gas Detection Using Low-temperature Reduced Graphene Oxide Sheets[J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 94: 083111.
- [33] LOOK D C. Recent Advances in ZnO Materials and Devices[J]. *Materials Science & Engineering B (Solid-State Materials for Advanced Technology)*, 2001, 80(1-3): 383-387.
- [34] WANG X, ZHOU J, SONG J, et al. Piezoelectric Field Effect Transistor and Nanoforce Sensor Based on a Single ZnO Nanowire[J]. *Nano Letters*, 2006, 6(12): 2768-2772.
- [35] GONG J, CHEN Q, LIAN M R, et al. Micromachined Nanocrystalline Silver Doped SnO₂ H₂S Sensor[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2006, 114(1): 32-39.
- [36] CUONG T V, PHAM V H, CHUNG J S, et al. Solution-processed Zn O-chemically Converted Graphene Gas Sensor[J]. *Mater Lett*, 2010, 64: 2479-2482.
- [37] DENG S Z, TJOA V, FAN H M, et al. Reduced Graphene Oxide Conjugated Cu₂O Nanowire Mesocrystals for High-performance NO₂ Gas Sensor[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 4905-4917.
- [38] 张昊. 石墨烯复合金属氧化物 SnO₂ 的气体传感特性研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2015.
- ZHANG Hao. Study on Gas Sensing Characteristics of the Graphene Composite Metal Oxides SnO₂[D]. Jilin: Jilin University, 2015.
- [39] 刘欣. 金属氧化物石墨烯气凝胶室温气敏性能的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- LIU Xin. Research on Room Temperature Gas Sensitive Performance of Metal Oxide Graphene Aerogels[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016.
- [40] 田俊峰. 导电高分子复合材料的制备及其低温气敏性能研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2016.
- TIAN Jun-feng. Study on the Preparation of Conductive Polymer Composites and Their Low Temperature Gas Sensitive Performance[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2016.
- [41] WU GH, SONG XH, WU YF, et al. Non-enzymatic Electrochemical Glucose Sensor Based on Platinum Nanoflowers Supported on Graphene Oxide[J]. *Talanta*, 2013, 105: 379-385.
- [42] ZHANG F, WANG Z, ZHANG Y, et al. Microwave-assisted Synthesis of Pt/Graphene Nanocomposites for Non-enzymatic Hydrogen Peroxide Sensor[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2012, 7(3): 1968-1977.
- [43] 张秀花. 基于石墨烯的胆固醇电化学传感器的制备与性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
- ZHANF Xiu-hua. Research of Preparation and Properties of Cholesterol Electrochemical Sensor Based on Graphene[D]. Guangzhou: South China University Of Technology, 2015.
- [44] 冷艳华. 应力作用下石墨烯能带结构研究[D]. 济南: 山东大学, 2015.
- LENG Yan-hua. Research of the Action of Graphene Band Structure under the Stress[D]. Jinan: Shandong University, 2015.
- [45] 李聪年. 石墨烯复合材料用于电化学传感器的研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2017.
- LI Cong-nian. Study on Graphene composites Used in Electrochemical Sensors[D]. Jilin: Jilin University, 2017.
- [46] 石梦醒. 基于石墨烯电化学传感器的构建及对偶氮类色素的应用[D]. 郑州: 郑州大学, 2015.
- SHI Meng-xing. Based on Graphene Construction of Electrochemical Sensors and the Application of Dual Nitrogen Pigment[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2015.
- [47] 刘艳, 牛卫芬, 徐岚. 基于层层自组装技术制备石墨烯/多壁碳纳米管共修饰的过氧化氢传感器的研究[J]. *分析化学*, 2011, 39(11): 1676-1681.
- LIU Yan, NIU Wei-Fen, XU Lan. Hydrogen Peroxide Sensor Based on Grapheme/Multi-walled Carbon Nanotubes via Layer-by-Layer Assembly Technique[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2011, 39(11): 1676-1681.
- [48] 李敬敬, 李慧, 贾丽萍, 等. 脉冲恒电位一步法制备聚3,4-乙烯二氧噻吩石墨烯复合材料构建无酶葡萄糖传感器[J]. *分析化学*, 2017, 45(12): 2004-2010.
- LI Jing-Jing, LI Hui, JIA Li-Ping, et al. Construction of

- Nonenzymatic Glucose Sensor Based on One Step Preparation of Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) Graphene Composite Materials by Pulse Potentiostatic Method[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2017, 45(12): 2004-2010.
- [49] 甘甜. 基于石墨烯纳米材料的茉莉酸类植物激素电化学传感器研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2011.
GAN Tian. Research of Jasmonic Acid Plant Hormones Electrochemical Sensor Based on Graphene Nano Materials[D]. Wuhan: Wuhan University, 2011.
- [50] SMITH A D, NIKLAUS F, PAUSSA A, et al. Electro-mechanical Piezoresistive Sensing in Suspended Graphene Membranes[J]. Nano letters, 2013, 13(7): 3237-3242.
- [51] DI Xiao, WANG Yao, QIAN Niu. Valley-contrastting Physics in Graphene: Magnetic Moment and Topological Transport[J]. Phys Rev Lett, 2007, 99: 236809.
- [52] 宋鹏鸿, 张校亮, 谭慷, 等. 基于光雕技术的还原氧化石墨烯压力传感器制备[J]. 仪表技术与传感器, 2018 (3): 14-18.
SONG Peng-hong, ZHANG Xiao-liang, TAN Kang, et al. Fabrication of Reduced Graphene Oxide-based Pressure Sensor Using Light Scribe Technology[J]. Instrument Technique and Sensor, 2018(3): 14-18.
- [53] 中科院物理所设计出石墨烯波纹结构应力传感器[J]. 传感器世界, 2015, 21(5): 42.
The Chinese Academy of Sciences Institute Design Gra-
phene Corrugated Structure Stress Sensor[J]. Sensor World, 2015, 21(5): 42.
- [54] HOU C Y, WANG H Z, ZHANG Q H, et al, Highly Conductive, Flexible, and Compressible All-Graphene Passive Electronic Skin for Sensing Human Touch[J]. Advanced Materials, 2014, 26: 5018-5024
- [55] 张建坤. 印制式天线及无线气体和应力传感器的研究[D]. 上海: 上海师范大学, 2015.
ZHANG Jian-kun. Study on Printing system, Antenna and Wireless Gas and the Stress Sensor[D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2015.
- [56] 李晨, 陆雪琪, 庾财斌, 等. 基于多层石墨烯材料的光纤声波传感器[J]. 光学学报, 2018, 38(3): 0328017-1-5.
LI Chen, LU Xue-qi, YU Cai-bin, et al. Fiber-Optic Acoustic Sensor Based on Multi-Layered Graphene Material[J]. Acta Optica Sinica, 2018, 38(3): 0328017-1-5.
- [57] 高赛赛. 石墨烯及氧化石墨烯在光纤传感器的研究与应用[D]. 济南: 山东师范大学, 2017.
GAO Sai-sai. Research and Application of Graphene and Graphene Oxide in Optical Fiber Sensor[D]. Jinan: Shandong Normal University, 2017.
- [58] 廖文虎. 石墨烯纳米带电光性质及应力调控研究[D]. 长沙: 湖南师范大学, 2010.
LIAO Wen-hu. Research of Graphene Nanobelts and Electro-optical Properties and Stress Control[D]. Changsha: Hunan Normal University, 2010.