

98 康熹化學報

本刊物內容同步刊載於 <http://www.knsi.com.tw>

11月號

Chemistry



總編輯：陳美妃
 發行所：康熹文化事業股份有限公司
 地址：248 台北縣五股鄉五工六路30號
 電話：(02)2299-9006
 傳真：(02)2299-9110
 出刊日：民國98年11月

世界上最薄的材料——石墨烯

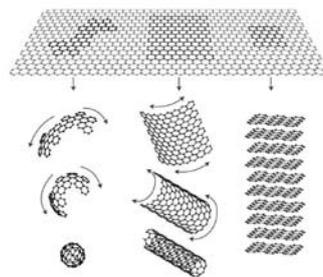
台灣師範大學化學系/洪偉修教授

單層的碳原子緊密規則排列，碳原子間以 sp^2 軌域互相鍵結形成六角碳環，然後延伸形成如蜂巢似的二維平面結構(圖一)，被稱為石墨烯(graphene)。在即將實施的高中基礎化學新課綱『物質的構造與特性』，也提到了相關的內容。

石墨烯的結構概念在很久前就已經存在，但長久以來科學家對石墨烯存在的可能性存疑。在70多年前，有些科學家從熱力學理論的觀點，認為單層原子的二維(平面)結構是不穩定的，因為熱擾動會使單層中的原子上下移動，造成原子間重新鍵結，而形成較穩定的三維結構。後來的實驗也顯示薄膜的熔點隨厚度變小而降低，當厚度低於數十個原子層時，薄膜變成不穩定，這結果更加强了單層原子結構不穩定的論點，因此二維平面原子層一直被視為是三維結構中的一部份，無法單獨穩定存在。石墨烯一直被認為是假設性的結構，用於描述一些含碳的物質，例如石墨被視為由多層石墨烯所堆積組成的三維晶體；另外，一般所熟知的巴克球(例如碳六十)和奈米碳管也被形容為是由石墨烯所捲曲而成的物質(圖二)。

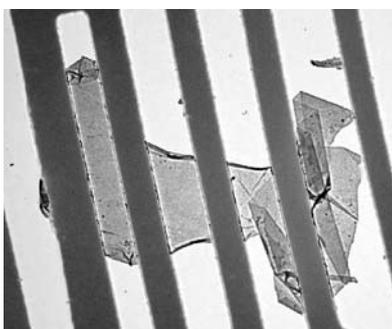


圖一 石墨烯的平面二維結構

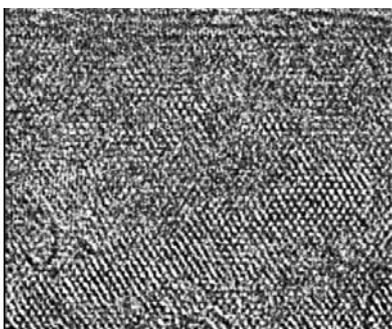


圖二 巴克球、奈米碳管和石墨被視為石墨烯的衍生物質

儘管如此，科學家仍然努力嘗試製備石墨烯，最初的方法是計畫能直接將石墨的層狀結構分開而獲得石墨烯，例如利用化學方法將分子或原子嵌入於石墨層內，使石墨層之間距離增加，然後分離為原子單層的石墨烯，但是經過多年的努力，其進展仍是有限，這種方法僅能得到與濕煤



圖三(a) 石墨烯的電子顯微鏡影像



圖三(b) 高解析度的電子顯微鏡顯示石墨烯上碳原子的規則排列

灰類似的石墨粒子泥漿。因此科學家也另外嘗試簡單原始的機械方法，例如利用磨擦或刮除的方式，慢慢除去石墨的上層表面，逐漸減小石墨的厚度，雖經研究人員的許多努力，也僅能製得透明的石墨薄片，仍然不是單層碳原子厚度的石墨烯。直至 2004 年，英國曼徹斯特大學 A. K. Geim 教授研究團隊利用膠帶剝離的方法，終於獲得單層的石墨烯，證實石墨烯的真實存在。

Geim 教授的研究團隊將石墨薄片黏貼在一片膠布上，用另一片膠帶黏貼石墨薄片的另一面，再將兩片膠帶撕開時，會將石墨剝離成兩片更薄的石墨薄片，把這得到的石墨薄片再黏貼膠帶然後再撕開，重覆經過這個相當簡單的膠帶剝離步驟數次，製得很薄的石墨薄膜，終於能夠獲得小片單層原子厚度的石墨烯，經過處理後可將石墨烯薄膜從膠帶取下。圖三(a)是石墨烯薄膜放置在細小的金絲做成的網子上，在電子顯微鏡下的放大影像。而圖三(b)是石墨烯的穿透式電子顯微鏡影像，顯示石墨烯薄膜中的碳原子排列具高次序性，更確實直接證明石墨烯的平面晶體結構，在室溫下能夠相當穩定存在。

這個成功製備石墨烯的研究結果，迅速推動許多科學家開始研究石墨烯的特性。研究結果顯示石墨烯具有許多不尋常的性質，例如石墨烯薄膜堅固易脆，但又可以曲折，兩個性質似乎互相矛盾；氣體無法穿透石墨烯薄膜；石墨烯層的導熱系數高達 $5300 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ，比奈米碳管和金鋼石好，且其大小隨溫度升高而縮小，與任何其他物質的熱脹冷縮的性質不同；在室溫下，石墨烯的電子遷移率(electron mobility)超過 $15000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，比奈米碳管(約 $10000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)高，更是矽晶($1400 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)的10倍以上；其電阻為約 $10^{-6} \Omega\cdot\text{cm}$ ，比銅或銀金屬更低，是目前所有已知材料中，在室溫下具最低電阻的材料，導電密度是銅的一百萬倍；石墨烯兼具金屬和半導體的性質，如一般目前常用的半導體材料，可以摻入不同的氣體，形成n-型或p-型的半導體，若加熱可以去除其摻入的氣體，回復原來的石墨烯。

利用膠帶剝開石墨所獲得的石墨烯，其大小一般小於1釐米，並且需要有相當經驗的人員，才能在光學顯微鏡下尋找出石墨烯薄片，因此曼徹斯特大學研究團隊中的一些具有此項專門技術的成員，最近組成了“石墨烯工業公司(Graphene Industries)”，但僅能專門提供石墨烯做為研究目的使用，無法滿足工業應用所需大量的石墨烯。

在大規模量產的需求下，美國普林斯頓大學的研究團隊發展出更有效的化學剝離法，可以大量製造石墨烯。將石墨經強酸處理後形成石墨氧化物，會使石墨內的石墨烯平面上形成氫氧或環氧的官能基，當其受熱($1100 \text{ }^\circ\text{C}$)後產生劇烈膨脹，因為加熱石墨氧化物時，官能基會分解產生二氧化碳氣體，在石墨層間產生膨脹的壓力，當石墨層內的壓力超過石墨層間的凡得瓦力作用力時，可以強行剝離石墨晶體的層狀結構，其和爆米花的原理很相近。此研究團隊可以均勻氧化石墨，使石墨層內的平面包覆一層完整的氫氧或環氧官能基，經加熱後石墨層可高度剝離，便能獲得大量的石墨烯。目前此技術已授權於Vorbeck Materials公司，可供應大量的石墨烯，目前已有一項產品稱為Vor-ink™(圖四)，為含有石墨烯的懸浮液，可作為电路板的印刷塗料。近期與BASF化

學品公司進行聯合研究計畫，發展石墨烯在電子工業的應用。

由於石墨烯具有比矽更佳的導電性質，將來可能成為在電子元件中導電通道(conductive channel)的材料，目前曼徹斯特研究團隊已將石墨烯應用於電子元件的製作(圖五)，可以製作出目前最小電晶體(圖六)。美國IBM公司也利用重疊2層的石墨烯，成功製造了新型晶體管，大幅降低奈米元件特有的雜訊，使其操作頻率(速度)可達26億赫茲(GHz)以上，將來可應用於通訊系統上。

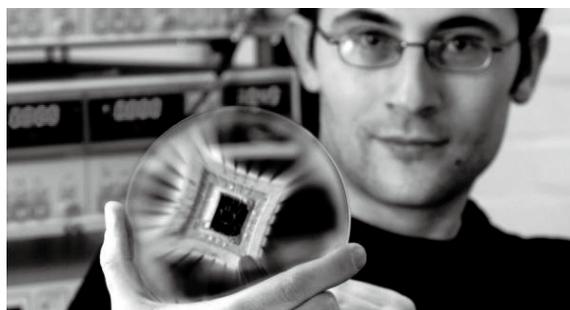
南韓的研究人員發展出化學沉積的方式，在金屬(例如鎳)的表面製作公分級大小的石墨烯，然後利用蝕刻液除去金屬，獲得到單層的石墨烯後，可將其轉移至不同材料的基板上，再進行電路結構的製程。若搭配柔軟的高分子材料基板(圖七)，能應用於製作可捲曲的顯示器或太陽能板等。

電子的運動行為一般可以薛丁格方程式描述，但實驗的結果顯示，電子在石墨烯中的移動比一般狀態下的電子更迅速，其行為較適合以狄拉克方程式描述，這表示電子在石墨烯中的性質與無質量的粒子相似，似乎具有一些奇特的相對論性質，因而吸引了物理學家的興趣。原先被認為僅能在加速器或黑洞中，才可以驗證相對論的量子電動力學理論，現今石墨烯提供了另一個簡單且低花費的實驗系統。

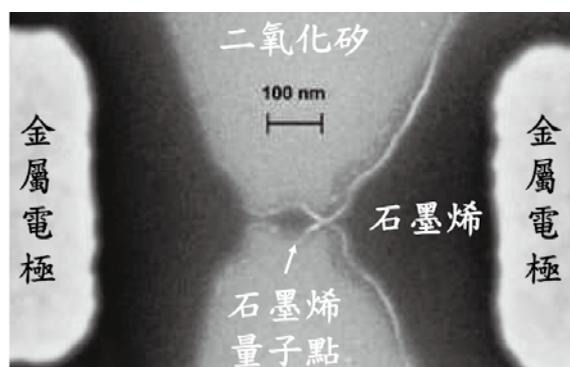
除了上述的方法外，研究人員持續發展其他合成方法和應用，嘗試利用化學方法修飾石墨烯的結構或性質，使其具更廣泛的應用性。例如發展一個方法能夠以製造公分級大小的石墨烯樣品，能製作大型的電路元件；或利用化學反應將石墨烯修飾不同官能基後，能穩定分散於極性非質子溶劑中，使其可與有機聚合物緊密混合，製備電導聚合物；或將石墨烯氧化後，可以製成具柔軟、堅韌、透明的絕緣“紙張”，與未處理的石墨烯製成的“紙張”為多孔性、易碎、不透明的導體，兩者性質截然不同(圖八)。



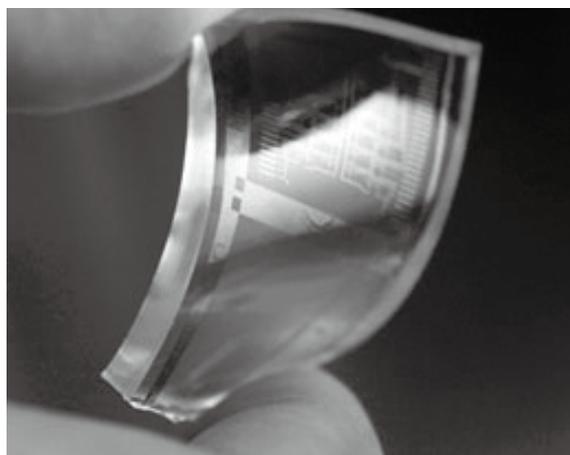
圖四 石墨烯塗料Vor-ink™使用於可印刷導線於捲曲的基板上



圖五 石墨烯可用於製作電晶體元件

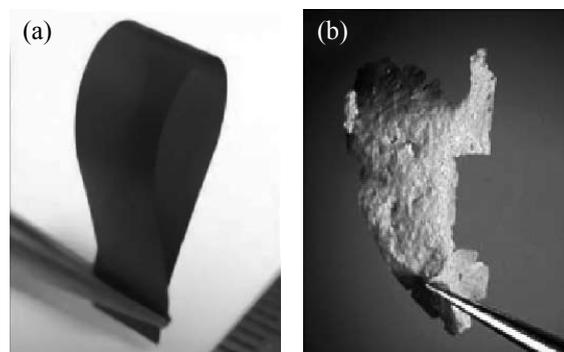


圖六 石墨烯薄膜製成的單電子電晶體，在圖中間的石墨烯點為量子點，僅讓電子一個接一個流進流出，兩端經由奈米線連接較寬的石墨烯和金屬電極



圖七 石墨烯置在可彎曲的高分子基板上製作成的電路

由於石墨烯有著非常不尋常的機械、結構、電性和其他性質，是世界上最薄的材料，在基礎科學具有獨特的意義和龐大的商業應用潛力，因此很快地成爲目前科學研究的焦點，其發展將開啓石墨烯一系列的新應用，將會引發另一新材料的風潮。



圖八 氧化石墨烯(a)和石墨烯(b)製成的“紙張”

【參考資料】

圖一 <http://www.lbl.gov/Science-Articles/Archive/sabl/2007/Nov/gap.html>

圖二 A. K. Geim et al., *Nature Materials*, 6, 2007, 183-191.

圖三 (a) http://onnes.ph.man.ac.uk/nano/Images_small/Free%20Hanging%20Graphene.jpg

(b) J. C. Meyer et al., *Nature*, 446, 2007, 60-63.

圖四 <http://www.vorbeck.com/electronics.html>

圖五 <http://news.bbc.co.uk/2/hi/technology/7352464.stm>

圖六 <http://www.sciencedaily.com/releases/2007/02/070228170340.htm>

圖七 http://www.sciencenews.org/view/access/id/39865/title/Graphene_from_gases_for_new_bendable_electronics_

圖八 A. K. Geim, “Graphene: Status and Prospects”, *Science*, 324, 2009, 1530-1534.

1. A. K. Geim, “Graphene: Status and Prospects”, *Science*, 324, 2009, 1530-1534.

2. K. S. Novoselov, “Electric field effect in atomically thin carbon films”, *Science* 306, 2004, 666–6693.

3. M. Jacoby, “Graphene: Carbon as thin as can be”, *Chem. & Eng. News*, 87, 2009 12-20

4. A. K. Geim and K. S. Novoselov, “The rise of graphene”, *Nature Materials*, 6, 2007, 183-191.

5. R. Colin Johnson, “Carbon could enable fastest chips”, *EE Times*, 2008.

6. <http://www.lbl.gov/Science-Articles/Archive/sabl/2007/Nov/gap.html>.

筆者介紹

本人於1992年獲得普林斯頓大學化學博士後，至加拿大多倫多大學進行博士後研究，加入John C. Polanyi教授(1986年諾貝爾化學獎得主)的實驗室，研究分子在材料表面的光化學反應，然後1994年至美國IBM公司在布魯克海汶國家實驗室的光束線，擔任專案研究助理，利用同步輻射光電子能譜研究半導體表面化學。在1995年回到台灣的國家同步輻射研究中心從事研究工作，於2003年加入國立台灣師範大學化學系。目前除了上課教書和研究外，曾參與國際中和高中化學奧林匹亞競賽選手的培訓工作，因此對中學的教學和教材，略有心得。

目前的主要研究領域是表面化學，利用材料分析技術研究金屬和半導體的表面化學反應機制。附圖是我們實驗室利用電鍍的方法，在電極上所製備的金奈米樹枝狀結構，因爲分子(例如半胱氨酸)在不同晶面上具有不同的吸附能力，使得金原子能選擇性沿特定的方向堆積成長，形成類似聖誕樹形狀的奈米晶體，其可作爲反應的催化劑。

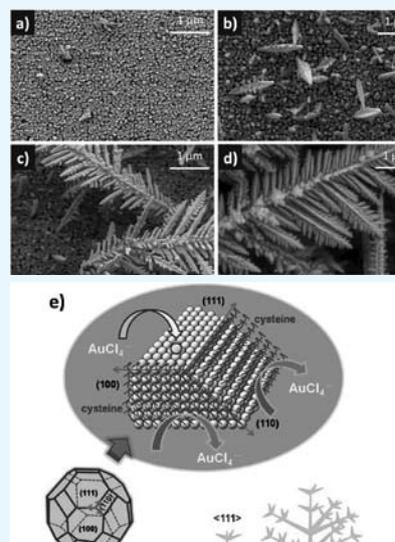


圖: (a)-(d)金奈米樹枝狀成長過程的電子顯微鏡圖像
(e) 金原子堆積成爲樹枝狀結構的示意圖

