石墨烯在航天领域应用进展

刘 宇 刘 勇 左春艳 董尚利 张雪峰

(哈尔滨工业大学,材料科学与工程学院,哈尔滨 150001)

文 摘 基于对石墨烯的结构、性能进行介绍,综述了目前石墨烯在抗原子氧剥蚀、太阳能电池以及空间 润滑等领域的研究进展,并对石墨烯今后可能在热电材料、气体传感器、宇航服、空间站水处理、蓄电设备、热控 材料等空间环境领域的应用前景进行了展望。

关键词 石墨烯,航天材料,原子氧,太阳电池,空间润滑,热电材料 中图分类号:TB33 DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2017.04.001

Progress of Graphene in Space Applications

LIU Yu LIU Yong ZUO Chunyan DONG Shangli ZHANG Xuefeng (School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract The research progress of graphene in the field of anti-atomic-oxygen erosion, solar cells, and space lubrication was reviewed based on describing the microstructure and property of graphene. The application prospect of graphene was discussed for thermoelectric materials, gas sensors, space suit, water treatment of space station, electric storage device, and thermal control materials etc.

Key words Graphene, Aerospace materials, Atomic oxygen, Solar cells, Space lubrication, Thermoelectric materials

0 引言

随着我国航天科技的发展,迫切需要高可靠性、 长寿命的新型航天材料。石墨烯因其优异的力学、热 学、电学、光学、摩擦学性能和超强的抗气体渗透性及 超大的比表面积,使其在航天材料领域具有广泛的应 用前景。

2004 年 K.S. Novoselov 等^[1] 通过微机械剥离法 首次得到石墨烯。它是由单层碳原子在二维平面以 六圆环形式周期排列形成的。同时平面上存在大约 几纳米的波纹状褶皱,如图 1 所示^[2]。



图 1 石墨烯中存在的褶皱现象 Fig.1 Phenomenon of fold of graphene J.M.Carlsson^[3]认为有以下两点原因导致石墨烯 产生波纹褶皱:第一,石墨烯的二维结构使得其薄膜 上的碳原子在垂直石墨烯平面方向失稳产生褶皱;第 二,碳-碳键具有一定柔性,碳-碳键长并非始终保持 恒定理论数值不变,而是在理论长度范围内变化,因 此石墨烯的二维平面具有一定起伏。

石墨烯中碳原子通过 sp2 杂化方式结合。在二 维平面内的碳-碳原子形成σ键,其高健能使石墨烯 弹性模量的理论值达到 1.1 TPa^[4]。在垂直于石墨 烯二维平面方向则形成结合能较弱的π键,其半填 充结构使得电子传导速率高达 8×10⁵ m/s^[5]。同时, 弱π键也使石墨烯具有较小的剪切力,从而拥有优 异的摩擦学性能。另外,石墨烯还具有极高的比表面 积^[6]、热导率^[7]、透光率以及抗气体渗透性等优异 性能。因此,石墨烯满足新型航天材料对高性能的要 求,在航天材料领域具有广泛的应用前景。例如,利 用石墨烯优异的力学性能,将其加入树脂、金属中可

收稿日期:2017-04-07

第一作者简介:刘宇,1986年出生,硕士研究生,主要从事模拟低轨道空间环境下石墨烯和原子氧的相互作用。E-mail:610029062@qq.com 通信作者:刘勇,1971年出生,博士,副教授,主要从事空间材料的研究工作。E-mail:liuy@hit.edu.cn

获得轻质、高载荷的航天复合材料;石墨烯的高透光 性可应用于航天太阳能电池领域;而它优异的摩擦学 性能使其有望成为新型航天润滑材料;此外,石墨烯 传感器的制备则应用了它超大比表面积的特性。我 国将石墨烯列为"十三五"重点材料发展对象,欧洲 也提出了石墨烯旗舰计划,并得到了瞩目的成果,如 石墨烯压力传感器^[8]、超润滑石墨烯^[9]、石墨烯通 信系统^[10]等。这些为石墨烯今后成为新型航天材 料打下坚实基础。表1总结了石墨烯的性能特点及 在航天领域的应用展望。

表1 石墨烯的性能特点及其应用

Tab.1 Performance characteristics and space application of graphene

性能特点	对比指标	航天领域应用展望
最薄、最硬、最强	厚度仅为单层碳原子,莫氏硬度高于金刚石, 微测程度可计 125 CP. 具传统短封的 100 名位	超薄超轻航空航天复合材料
	阀观浊度可达125 GFa, 定传统钢材的100 多信	
超高电子传导率	室温下为 2×10 ⁵ cm ² /(V·s),为硅的 100 倍,	航天热电材料,集成电路
	理论值为 1×10 ⁶ cm ² /(V·s),达光速的 1/300	
超大比表面积	达2630 m²/g,远高于活性炭(1500 m²/g)	空间站水处理,航天气体传感器
超高热导率	达5300 W/(m·K),高于	航天用高导热骨架材料;飞行器仪器舱高功率电子器件部
	金刚石[2 320 W/(m·K)]	位的热管理系统,航天主动式热控回路冷凝器散热材料
高透光率、高韧性	透光率达到 97.7%, 拉伸 20%不断裂	替代太阳能电池中氧化钢锡

1 石墨烯的航天应用进展

1.1 在抗空间原子氧剥蚀方面的应用

石墨烯可以作为添加剂改善基体材料的抗原子 氧剥蚀性:第一,石墨烯具有优异的抗气体渗透性,二 维结构的石墨烯均匀分散于基体中可以有效阻挡气 体尤其是原子氧的透过,增强复合材料的抗渗透 性^[11-12];第二,模拟显示石墨烯与原子氧反应形成 需要高于 6 eV 的能量才能分解环氧键^[13-14],而原 子氧只有 5 eV 左右能量,无法破坏环氧键,所以石墨 烯与原子氧反应后没有损失掉,而是在材料表面形成 了一层保护膜,使膜下的基体材料不会被继续侵蚀, 从而阻碍原子氧进一步和基体材料反应。已有科研 人员将石墨烯作为添加剂制备出具有抗原子氧剥蚀 性能的航天用复合材料。

LIU 等^[15] 在醋酸纤维素 (CA) 中添加石墨烯 (Gr) 制备的 Gr/CA 复合材料薄膜,通过地面原子氧 (AO)效应模拟设施进行原子氧辐照实验,分别从样 品形貌和质量损失变化两方面进行对比分析,发现石 墨烯可显著提高醋酸纤维素的抗原子氧腐蚀性能,如 图 2 所示。



(c) 含Gr0.25wt%的Gr/CA膜AO辐照
(d) 含Gr 1wt%的Gr/CA膜AO辐照
图 2 纯 CA 膜经 AO 辐照前后和不同 Gr 含量的 Gr/CA 复合膜经 AO 辐照后的 SEM 图片
Fig.2 SEM images of pure CA film before and after AO exposure and Gr/CA composite film with different Gr loadings after AO exposure

纯醋酸纤维素样品的表面相对光滑[图 2(a)]. 但经原子氧辐照后表面[图 2(b)].形成沟壑变得十 分粗糙,这是因为原子氧的平均动能约为4.5~5 eV. 足以破坏醋酸纤维素结合键并使其氧化分解,所以纯 醋酸纤维素极易被原子氧剥蚀。对比图 2(b) 和图 2 (c).可以看到经原子氧辐照后的 Gr/CA 复合材料样 品表面出现了裸露的石墨烯.二维平面结构的石墨烯 会在材料表面形成保护层阻止原子氧进一步的剥蚀。 图 2(d) 显示更多的 Gr 薄片覆盖在底层醋酸纤维素 基体上阻止原子氧继续对其进行剥蚀,从而使得复合 材料表面变得光滑。图 3 则通过辐照前后材料的质 量损失进一步证明了石墨烯作为添加剂可提高复合 材料的抗原子氧剥蚀性能,石墨烯添加量为1 wt% 时,经地面原子氧效应模拟设施进行原子氧辐照后, 复合材料质量损失较纯醋酸纤维素降低了(59± 7)%,从而显著改善醋酸纤维素抗原子氧腐蚀性。结 合图 2、图 3 可看出,在一定范围内随着石墨烯添加 量的增加 复合材料的抗原子氧剥蚀性能也随之提 高。





Fig.3 Mass loss of pure CA and Gr/CA composites with different Gr content^[15]

张雯^[16]也通过在环氧树脂中添加石墨烯,制备 出了新型的纳米复合材料,并对其进行了原子氧效应 地面模拟试验及抗原子氧剥蚀性能评估,通过分析实 验前后试样的质量、表面形貌、表面成分,也得出类似 结论:相对于纯环氧树脂,加入适量石墨烯的纳米复 合材料经原子氧试验后,其质量损失和剥蚀率均下降 近 50%。SEM 照片对比显示,经原子氧暴露试验后 的石墨烯纳米复合材料表面只是稍有变化,但未添加 石墨烯的纯环氧树脂则在暴露后其表面剥蚀严重。 经 XPS 测量分析得,氧含量在石墨烯纳米复合材料 表面明显升高,而碳含量却有所下降,这说明被原子 氧氧化后的石墨烯留在了材料表面。

1.2 在太阳能电池中的应用

宇航材料工艺 http://www.yhclgy.com 2017 年 第4期

太阳能电池阵列是航天器能源设备中核心的能 量来源。随着我国航天工业的发展,尤其是近年来深 空探测计划的开展和近空间飞行器的发展,对研发具 有高能量密度、高转化率和空间稳定性能良好的新型 太阳能电池提出了更迫切的需要。而石墨稀凭借其 特殊的二维平面结构及优异的电学和光学性能,有望 助力太阳能电池的发展。目前石墨烯已被应用到太 阳能电池的透明电极、受体材料、对电极材料之中,并 使太阳电池的性能得到提升。

1.2.1 在透明电极中的应用

对于有机薄膜太阳能电池而言,透明电极是其核 心部分。目前使用最多的透明电极材料是氧化铟锡 (ITO),但其成本高,同时铟是稀有金属,此外 ITO 里 的金属离子容易自发扩散导致其化学稳定性差,而且 不耐酸碱、质脆、对红外光谱具有较强的吸收等缺点. 这些都限制了其在太阳能电池中的应用。而石墨稀 对红外线具有高透明性可提升光能利用率,还具有超 高的电子迁移率及优异的柔韧性和拉伸性,这些潜在 的优势使其可以作为透明薄膜电极的理想材料。目 前主要是通过氧化石墨烯还原法、石墨烯掺杂法、化 学气相沉积法来制备石墨烯透明电极,同时各种方法 均有突破,如:YIN 等^[17]利用氧化还原法制备的石墨 稀柔性透明电极,大幅提高有机薄膜太阳能电池的耐 折性能,经大量弯曲实验后其最高光电转换效率仍将 近 0.8%。KASRY 等^[18] 通过对石墨烯进行 P 型掺 杂,得到透光率达80%,方电阻为90Ω/□的薄层石 墨烯。WANG 等人^[19]用化学气相沉积法制备了石 墨烯薄膜,利用转移法获得石墨烯透明电极,石墨烯 薄膜透光性极佳,薄膜面电阻很小,同等条件下石墨 烯薄膜电池光电转化效率接近基于 ITO 的器件效率。

1.2.2 在受体材料中的应用

石墨烯具有良好的电学性能,其超高的载流子迁 移率和二维结构非常适合作为太阳能电池中的受体 材料,而且在加工时易和给体材料相分离,最终形成 给体受体互穿的纳米网络结构。有研究显示,石墨烯 做为有机太阳能电池的受体材料,可将单层叠层电池 效率分别提高至12%和24%^[20]。而目前在有机太阳 能电池中应用最为广泛的受体材料主要是富勒烯及 其衍生物,其中6,6-苯基 C₆₁丁酸甲酯(PCBM)性能 最为优异,使用也最为广泛,但存在很多问题,如 P3HT:PCBM(C60)材料虽能使有机太阳能电池激子 分离问题得以解决,但聚合物材料的无序性仍存在, C60 材料中的电子载流子只能在其特有的球形结构 中采取跳跃式传输,易产生电荷传输路径缺陷^[21],

— 3 —

同时效率也较无机材料器件差。而石墨稀可和有机 聚合物材料复合形成大的受体界面,如将传统受体材 料 C60 接枝到石墨烯表面,不但可以在提高激子的 扩散速率和载流子迁移率的同时消除由电荷路径被 破坏导致的二次聚集,还能使电导率进一步提高。刘 智勇^[22]在 P3HT:PCBM 中掺杂氧化石墨烯后,器件 短路电流和光电转换效率显著提高。YU等^[23]通过 接枝的方法获得了 C₆₀-石墨烯杂化材料,并以其作 为太阳能电池的受体材料,器件效率可达 1.22%。此 外 LI 等^[24]使用石墨烯量子点作为异质结太阳能电 池受体材料,使得器件效率达 1.28%。

1.2.3 在对电极材料中的应用

染料敏化太阳能电池(DSSC)因其生产工艺简 单、成本低、较高的转换效率成为备受瞩目的下一代 光伏产品,而石墨烯则由于其出色的电学性能被应用 到 DSSC 的对电极材料中,可使 DSSC 电池的光电转 换效率有明显提高。LI 等人^[25]通过在石墨烯表面包 裹聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的方法阻止石墨烯表面包 裹聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的方法阻止石墨烯聚集制 备得到分散均匀的石墨烯对电极,同时 PVP 和石墨 烯形成酯键(一C—O—OC—)使得这种石墨烯对电 极具有很高的电化学催化活性,利用这种石墨烯对电 极制备的染料敏化太阳能电池拥有高达 3.01% 的整 体转换效率,为今后染料敏化太阳能电池的发展提供 了新的思路。

1.3 作为空间润滑添加剂的应用

润滑添加剂不但可以改善现有润滑剂润滑效果, 也可以补充润滑剂本身不具备的性能。而石墨烯则 是重要的固体润滑剂石墨的基本组成单元,具有超高 的拉伸强度和热传导率、低的剪切应力、大的比表面 积、优异的层间滑动摩擦性和表面滑动摩擦性^[26-28], 另外石墨烯在极端环境下具有良好的稳定性。所以 石墨烯非常适用于高真空、原子氧和紫外辐照环境下 的润滑添加剂。

石墨烯润滑添加剂改善润滑性能的机理^[29]归 纳如下:(1)二维平面结构使石墨烯极易进入摩擦副 之间的接触面形成物理吸附膜,从而增强润滑效果, 减小摩擦;(2)继续反复摩擦使物理吸附膜的完整性 被破坏,失去连续性的石墨烯润滑薄膜、液体润滑剂 在摩擦副的高温表面发生化学反应形成了新的薄膜, 提高了润滑材料的承载抗磨能力。

目前已有科研人员基于石墨烯润滑添加剂增强效应原理,在传统空间润滑剂中添加石墨烯获得高承载力和低摩擦因数的复合空间润滑材料。如蒲吉斌、 薛群基^[30-31]团队已发展了应用于空间环境的新型 (DLC/IL/Gr)类金刚石/离子液体/石墨烯复合润滑 材料。图 4 是石墨烯浓度分别为 0、25、50、75、10 和 125 mg/L 的均匀离子液体/石墨烯溶液的照片,对应 标记为 IL0、IL1、IL2、IL3、IL4、IL5。





Fig.4 Photographs of graphene dispersed ionic liquid lubricants with different graphene concent ratios^[31]

蒲吉斌团队首先在氩气/甲烷气氛中利用非平衡 磁控溅射的方法在不锈钢基体表面上沉积一层厚度 约为2 um 的类金刚石薄膜, 然后将(IL/Gr)液体通 讨旋转涂覆的方式在类金刚石薄膜上形成厚度在0.5 ~2.0 µm 的液体膜,如图 5 所示。当液体中石墨烯含 量为75 mg/L时,所制备的复合空间润滑材料(DLC/ IL/Gr)的减摩抗磨能力显著提高,磨损率极低,摩擦 因数也只有0.037.试验同时发现复合润滑材料的平 均摩擦因数和磨损率随石墨烯含量的增加呈现出先 降低后增加的趋势,这是因为只有类金刚石离子液体 基础润滑油工作时,处于干摩擦与薄膜润滑同时存在 的临界状态,故摩擦因数较大。当有适量的石墨烯加 入时,薄膜润滑占主导,所以摩擦因数降低。但随着 石墨烯的加入量继续增加时,石墨烯之间发生缠结团 聚,形成研磨剂,石墨烯间的干摩擦占据主导地位,使 摩擦因数不断上升增加摩擦副的磨损。

另外该团队最重要的发现是这种石墨烯复合空间润滑材料在原子氧、紫外辐照综合空间环境下依然表现出优异的摩擦磨损性能。图6是在高真空条件下,不同石墨烯含量的复合润滑材料(IL0,IL3,IL4) 经原子氧和紫外辐照前后的摩擦因数曲线和磨损率 图表^[31]。对比图6(a)和(b)可明显观察到,虽然经原子氧和紫外线辐照后各组复合空间润滑材料的摩擦因数和磨损率均大幅增大,但经过原子氧和紫外辐照后的复合润滑材料 IL3(石墨烯含量为75 mg/L)样品,其摩擦因数依然低于未经过原子氧和紫外辐照的 IL0(离子液体中不含石墨烯)样品的摩擦因数。此外对比经原子氧和紫外线辐照后的复合润滑材料 IL3 和 IL0 的磨损率变化,可从图 6(d)中明显看出 IL3 的磨损率明显小于 IL0 的磨损率。以上这些均表

宇航材料工艺 http://www.yhclgy.com 2017 年 第4期

— 4 —

明添加适量的石墨烯可以有效提高空间润滑材料的 抗原子氧和抗紫外辐照性能,为空间润滑材料的发展 提供了新思路。



图 5 平均摩擦因素以及磨损率随石墨烯含量的变化

Fig.5 Average friction coefficient of the composite coatings and disc wear rates with different graphene concent





2 展望

2.1 在航天热电材料中的应用

优异的热电材料应具有高的电导率和低的热导率,而本征石墨烯电子迁移率高达 2×10⁵ cm²/(V·s) 可以明显提高材料电导率,虽然石墨烯的导热能力极 佳但石墨烯可以通过将自身嵌入到传统热电材料基 体中来降低热电材料的晶格热导率,从而得到具有高 能量转换效率的新型复合热电材料。

目前国内已开展通过添加石墨烯来提高复合材 宇航材料工艺 http://www.yhclgy.com 2017年 第4期 料热电转换效率的研究,刘雅梅^[32]用湿化学法合成 石墨烯/Bi₂Te₃纳米复合粉体,并通过静电吸附、烧结 制备的块体纳米复合热电材料在 400 K 时 ZT max = 0.73,表明石墨烯复合材料热电性能优良。FENG^[33] 利用化学法及烧结技术制备了石墨烯/CoSb₃复合热 电材料在 800 K 时其 ZT_{max} = 0.6,相比纯 CoSb₃其热 电转换能力提高了 1.3 倍。DONG 等^[34]用化学法制 备的 PbTe/石墨烯复合热电材料较纯 PbTe 材料的热 电转换效率成倍提升。以上实验均表明石墨烯可以

— 5 —

有效提高材料的热电转换效率。

在深空探测活动中,利用热电材料直接将放射性 同位素衰变热转换成电的能源供应方式将是深空探 测器的首选,且已被成功应用于美国宇航局发射的 "旅行者一号"和"伽利略火星探测器"等宇航器上。 而通过加入石墨烯提高传统热电材料能量转换效率, 将为深空探测器提供更充足的能源供给。

2.2 在航天气体传感器中的应用

石墨烯大的比表面积、高的电子迁移率和易掺杂 性决定其作为传感器敏感材料具有极大的应用潜力, 这是由于石墨烯的二维平面结构导致它的碳原子极 易吸附气体分子,被吸附的气体分子则充当了电子的 予体或受体,从而改变了石墨烯的电阻值,而且即便 只有单个气体分子被吸附时,都可以通过石墨烯的电 子传输速率和电阻值的变化产生相应的电信号被检 测到,这使得石墨烯对所处气体环境极其敏感,此外 石墨烯与不同成分气体的作用效果也不同,可以利用 石墨烯这些特点,来研发用于检测低轨空间环境气体 成分及其变化的传感器,如测量原子氧浓度的气体传 感器。

在我国空间站建设不断推进的同时,以原子氧和 紫外线为主的低轨道空间环境效应越发被科研人员 重视。航天器与原子氧相接触时,其强氧化性会对航 天器表面材料产生严重的剥蚀,如常见的聚酰亚胺薄 膜材料被原子氧氧化后会形成挥发性物质污染航天 器表面。另外低轨道上原子氧通量最高可达到10¹⁵ atom /(cm²·s)量级,并以约8 km/s的相对速度撞 击到航天器表面,会对飞行的航天器产生拖拽,使其 失去高度过早地降至地球表面,从而影响航天器寿 命。所以精准测量原子氧密度非常重要,NASA 科研 人员利用了原子氧吸附在石墨烯表面时可使石墨烯 的电阻值发生变化这一特点,研发出用于测量低地球 轨道中原子氧浓度的石墨烯传感器,同时还可将这种 轻小、低耗能的石墨烯传感器运送到其他待测行星轨 道上,对星体表面气体成分进行检测。

2.3 未来可能在其他航天领域中的应用

(1)航天服:鉴于石墨烯优异的导电性和力学性 能,也可将石墨烯加入传统舱外航天服面料中,制备 具有优异抗静电、高强度性能的航天服,如山东圣泉 集团研发的生物质石墨烯功能复合纤维,具有抗静 电、远红外、防紫外线、抗菌等多功能特性,将在舱内 航天服方面拥有应用前景。

(2)空间站水处理:石墨烯的比表面积达2630 m²/g,使它成为优质吸附剂,在水处理方面拥有巨大 潜能。

(3)航天蓄电设备:目前石墨烯作为传统锂电池 - 6 - 的添加剂,使电池的充电速度、蓄电能力和使用寿命 均大幅提高,为我国未来空间站能源供应提出新的解 决途径。

(4)航天热控材料:石墨烯的热导率高达到 5.3 kW/(m·K),利用石墨烯的这一优异性能,研发人员 将其与碳纳米管结合制备出的新型超轻质泡沫材料, 作为航天温控系统热耗散型相变储能用高导热骨架 材料;而利用石墨烯超高导热特性生产的柔性薄膜, 则可用于航天飞行器仪器舱高功率电子器件部位的 热管理系统,来控制关键电子器件的工作有效性;另 外石墨烯也能做为航天主动式热控回路上的冷凝器 散热材料使用。

3 结语

石墨烯诸多优异性能均已在新型航天材料研发 中有所体现,如在抗原子氧剥蚀性能方面,石墨烯可 通过与原子氧形成稳定环氧键的方式来显著提高复 合材料的抗原子氧剥蚀性能。电学性能方面,石墨烯 作为透明电极、受体材料、对电极材料应用于太阳能 电池中,使太阳能电池的光电转换效率明显提高。摩 擦学性能方面,将拥有低层间剪切力和高承载能力的 石墨烯添加到传统润滑材料中制备的新型类金刚石/ 离子液体/石墨烯复合空间润滑材料,不但摩擦因数 极低而且还具有抗原子氧和紫外辐照性能。此外石 墨烯在热电材料、气体传感器、宇航服、空间站水处 理、航天蓄电设备、航天热控材料等航天领域也具有 广阔的应用前景。因此未来我们有必要在研发高可 靠性、长寿命新型航天材料时,对石墨烯这种潜力巨 大的材料投入更多的关注。

参考文献

[1] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. Science, 2004, 306(5696):666-669.

[2] MEYER J C, GEIM A K, KATSNELSON M I, et al. The structure of suspended graphene sheets. [J]. Nature, 2007, 446(7131):60-63.

[3] CARLSSON J M. Graphene:buckle or break[J].Nature Materials, 2007,6(11): 801-802.

[4] LEE C G, WEI X D, KYSAR J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene [J]. Science, 2008, 321(5887): 385-388.

[5] BOLOTIN K I, SIKES K J, JIANG Z, et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. Solid State Communications, 2008,146(9/10):351-355.

[6] STOLLER M D, PARK S, ZHU Y, et al. Graphenebased ultracapacitors. [J]. Nano Letters, 2008, 8(10):3498-3502.

[7] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W Z, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. Nano Letters, 宇航材料工艺 http://www.yhclgy.com 2017 年 第4期 2008, 8(3): 902-907.

[8] DOLLEMAN R J, DAVIDOVIKJ D, CARTAMILBUE-NO S J, et al. Graphene Squeeze-Film Pressure Sensors. [J]. Nano Letters, 2015, 16(1):568.

[9] KAWAI S, BENASSI A, GNECCO E, et al. Superlubricity of graphene nanoribbons on gold surfaces.[J]. Science, 2016, 351(6276):957.

[10] SCHALL D, NEUMAIER D, MOHSIN M, et al. 50 GBit/s photodetectors based on wafer-scale graphene for integrated silicon photonic communication systems [J]. Acs Photonics, 2014, 1(9):781-784.

[11] BUNCH J S, VERBRIDGE S S, ALDEN J S, et al.Impermeable atomic membranes from graphene sheets [J]. Nano Lett, 2008,8(8):2458-2462.

[12] LEENAERTS O, PARTOENS B, PEETERS F M. Graphene: a perfect nanoballoon[J]. Applied Physics Letters, 2008, 93(19):183.

[13] VINOGRADOV N A, SCHULTE K, NG M L, et al. Impact of atomic oxygen on the structure of graphene formed on Ir (111) and Pt (111) [J]. J. Phys. Chem. C,2011,115(19) : 9568–9577.

[14] SINGH V, JOUNG D, ZHAI L, et al. Graphene based materials:past,present and future[J]. Prog. Mater. Sci.,2011,56
(8):1178-1271.

[15] LIU L, SHEN Z, LIANG S, et al. Enhanced atomic oxygen erosion resistance and mechanical properties of graphene/ cellulose acetate composite films[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(11):2928-2935.

[16] 张雯, 易敏, 沈志刚,等. 石墨烯用于提高材料抗原 子氧剥蚀性能[J]. 北京航空航天大学学报, 2014, 40(2): 172-176.

[17] YIN Z, SUN S, SALIM T, et al. Organic photovoltaic devices using highly flexible reduced graphene oxide films as transparent electrodes[J]. Acs. Nano., 2010, 4(9):5263-5268.

[18] KASRY A, KURODA M A, MARTYNA G J, et al. Chemical doping of large-area stacked graphene films for use as transparent, conducting electrodes [J]. Acs. Nano., 2010, 4 (7):3839.

[19] WANG Y, TONG S W, XU X F, et al. Interface engineering of layer-by-layer stacked graphene anodes for high-performance organic solar cells. [J]. Advanced Materials, 2011, 23 (13):1514-1518.

[20] YONG V, TOUR J M. Theoretical efficiency of nanostructured graphene – based photovoltaics. [J]. Small, 2010, 6 (2):313–318. [21] Huynh W U, Dittmer J J, Alivisatos A R. Hybrid nanorod-polymer solar cells [J]. Science, 2002, 295 (5564): 2425-2427.

[22] 刘智勇. 基于氧化石墨烯/聚合物光伏特性的研究 [D]. 北京交通大学, 2011:72-73.

[23] YU D S, PARK K DURSTOCK M, et al. Fullerenegrafted graphene for efficient bulk heterojunction polymer photovoltaic devices [J]. J Phys Chem Lett, 2011, 2(10):1113-1118.

[24] LI Y, HU Y, ZHAO Y, et al. An electrochemical avenue to green-luminescent graphene quantum dots as potential electron-acceptors for photovoltaics. [J]. Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.), 2011, 23(6):776.

[25] LI Z Y, AKHTAR M S, JIN H K, et al. Graphene application as a counter electrode material for dye-sensitized solar cell[J]. Materials Letters, 2012, 86(11):96-99.

[26] FENG X, KWON S, PARK J Y, et al. Superlubric sliding of graphene nanoflakes on graphene [J]. Acs. Nano., 2013, 7(2):1718.

[27] LEVEN I, KREPEL D, SHEMESH O, et al. Robust Superlubricity in Graphene/h-BN Heterojunctions[J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2013, 4(1):115-120.

[28] GUO Y F, GUO W L, CHEN C F. Modifying atomic – scale frictionbetween two graphene sheets: A molecular – force – field study[J].Physical Review B,2007,76:155–429.

[29] 乔玉林, 崔庆生, 臧艳,等. 石墨烯油润滑添加剂的 减摩抗磨性能[J]. 装甲兵工程学院学报, 2014, 28(6):97-100.

[30]蒲吉斌,王立平,薛群基.石墨烯摩擦学及石墨烯 基复合润滑材料的研究进展[J].摩擦学学报,2014,34(1): 93-112.

[31] LIU X F, PU J B, WANG L P, et al. Novel DLC/ionic liquid/graphene nanocomposite coatings towards high – vacuum relatedspace applications [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013(1): 3797-809.

[32] 刘雅梅. Bi₂Te₃/石墨烯纳米复合热电材料的低温 湿化学法制备及其热电性能研究[D]. 武汉理工大学, 2014: 14-16.

[33] FENG B, XIE J, CAO G, et al. Enhanced thermoelectric properties of p-type CoSb3/graphene nanocomposite[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(42):13111-13119.

[34] DONG J, LIU W, LI H, et al. In situ synthesis and thermoelectric properties of PbTe-graphene nanocomposites by utilizing a facile and novel wet chemical method[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(40):12503-12511.

— 7 —