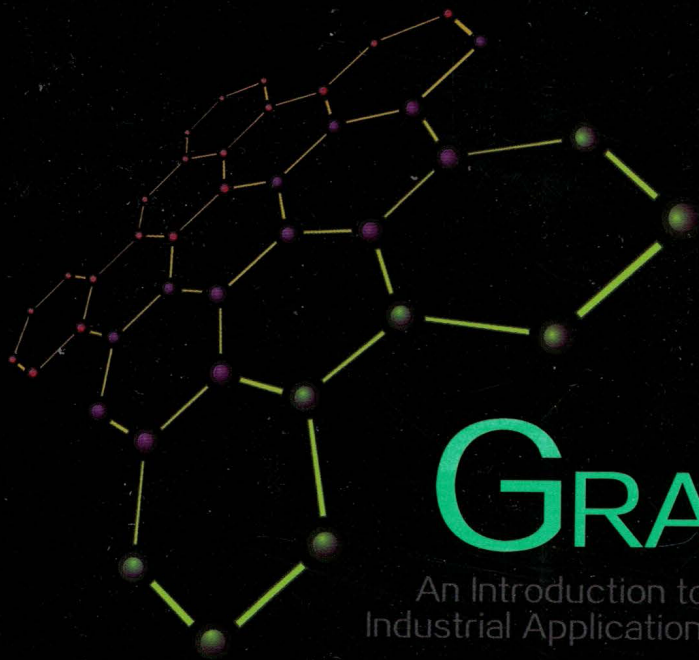


WILEY



GRAPHENE

An Introduction to the Fundamentals and Industrial Applications

石墨烯

改变世界的新材料

[英] 玛杜丽·沙伦 (Madhuri Sharon) 著
马赫斯赫瓦尔·沙伦 (Maheshwar Sharon)
张纯辉 沈启慧 译

详细论述彻底改变21 世纪的“黑金”带来的
产业新革命和新生态

● 高强度、高导电、超轻薄的全能石墨烯如何改变我们未来的生活？

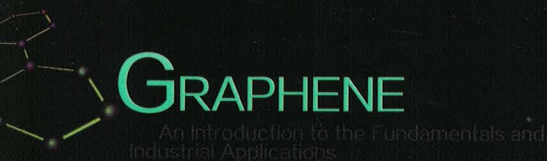
 机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS



石墨烯被誉为“神奇的材料”，从纳米级的“绿色”科技到传感器，以及未来的导电涂层等方面，都具有极大的应用潜力。

本书涉及石墨烯的方方面面——历史、基本特性、生产方式以及应用等。本书为从事石墨烯应用行业的读者们提供了学习途径。

石墨烯的研究领域宽泛且发展迅猛，此书的目的在于为读者提供石墨烯的相关信息，以及在当下甚至未来可立即赋予实施的、简明扼要的应用信息。读罢此书，读者所获得的知识将足以使其在石墨烯的研发与应用领域继续独立探索前行。

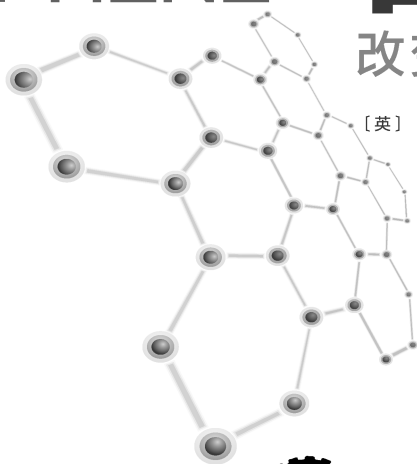


An Introduction to the Fundamentals and
Industrial Applications
GRAPHENE

石墨烯

改变世界的新材料

[英] 玛杜丽·沙伦 (Madhuri Sharon) 著
马赫斯赫瓦尔·沙伦 (Maheshwar Sharon) 著
张纯辉 沈启慧 译



机械工业出版社

 **机械工业出版社**
CHINA MACHINE PRESS

此为试读, 需要完整PDF请访问: www.ertongbook.com

Copyright © 2015 by Scrivener Publishing LLC.

All Rights Reserved. This translation published under license. Authorized translation from the English language edition, entitled Graphene: An Introduction to the Fundamentals and Industrial Applications, ISBN: 978-1118842560, by Madhuri Sharon and Maheshwar Sharon, co-published by John Wiley & Sons, Inc. and Scrivener Publishing LLC. No part of this book may be reproduced in any form without the written permission of the original copyrights holder.

本书中文简体字版由 Wiley 授权机械工业出版社独家出版, 未经出版者书面允许, 本书的任何部分不得以任何方式复制或抄袭。

版权所有, 翻印必究。

北京市版权局著作权合同登记 图字: 01-2015-7907 号

图书在版编目 (CIP) 数据

石墨烯: 改变世界的新材料/(英) 玛杜丽·沙伦 (Madhuri Sharon), (英) 马赫赫瓦瓦尔·沙伦 (Maheshwar Sharon) 著; 张纯辉, 沈启慧译. —北京: 机械工业出版社, 2017. 4 (2018.3重印)

书名原文: Graphene: An Introduction to the Fundamentals and Industrial Applications

ISBN 978-7-111-56725-7

I. ①石… II. ①玛… ②马… ③张… ④沈… III. ①石墨-纳米材料-研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 093325 号

机械工业出版社 (北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

策划编辑: 坚喜斌 责任编辑: 李 超 责任校对: 樊钟英 张 薇
责任印制: 孙 炜

保定市市画美凯印刷有限公司印刷

2018 年 3 月第 1 版第 2 次印刷

170mm × 240mm · 14.75 印张 · 274 千字

标准书号: ISBN 978-7-111-56725-7

定价: 79.00 元

凡购本书, 如有缺页、倒页、脱页, 由本社发行部调换

电话服务

网络服务

服务咨询热线: 010-88361066

机工官网: www.cmpbook.com

读者购书热线: 010-88326294

机工官博: weibo.com/cmp1952

010-88379203

金书网: www.golden-book.com

封面无防伪标均为盗版

教育服务网: www.cmpedu.com

推荐序一

自 2004 年安德烈·海姆（Andre Geim）博士的团队从高定向石墨中机械剥离出单层石墨烯以来，这种拥有各种世界之最的材料的研究热度从单纯的学术研究拓展到了工业领域，并可能在多个方面改善或者彻底改变现有的材料体系。

石墨烯拥有所有材料中最高的载流子迁移速率，这就像给电子和空穴的运动提供了高速公路，彻底革新目前的半导体材料和器件；石墨烯拥有所有材料中最高的热导率，这将给困扰电子产品最多的热管理提供新的设计思路，并改善现有电子器件以及电子系统的设计；石墨烯是一种柔性透明导体，将在柔性电子领域替代目前广泛应用的氧化物陶瓷材料；石墨烯拥有极大的比表面积，可在新型储能器件的开发方面发挥极大的优势；石墨烯拥有极高的化学和光电灵敏特性，在高性能化学和光电传感器领域也有极为关键的表现……这些关键应用领域在本书中都有概括的内容介绍。

以上种种工业应用，都具有极大的想象空间，这也是为什么全世界都掀起了石墨烯学术和工业研究的热潮，如欧洲的旗舰计划、韩国的石墨烯国家战略、新加坡的国家石墨烯研究院等。中国的石墨烯研究和开发虽然在前沿领域的进展落后于欧美日同行，但在石墨烯工业化方面却是最积极、花费人力和物力最多的。在材料科研领域，和石墨烯相关的科研课题数目是最多的；在工业领域，中国也诞生了几十家创业公司，从事和石墨烯各个方向相关的产品开发活动；在金融领域，中国股市上有十几只石墨烯相关概念股票在进行资本运作。这些努力，在一定程度上都在推动石墨烯工业化的进展。

但在一定程度上，石墨烯的工业化却面临着所有新材料产业化的共同难题：慢。虽然市场对石墨烯的未来充满了期待，希望石墨烯能够充当“上帝材料”的角色，但所有新材料的发展都需要一个缓慢的过程，尤其是像石墨烯这种涉及面极其广泛的基础性材料。由于它是底层的基础材料，任何改变都会带动整个产业链的技术变革。这也是只要涉及石墨烯工业领域都会非常谨慎的原因。同时，在工业化过程中，石墨烯也需要适应原有的工艺体系。原有的工艺体系都是在原有的材料体系之上优化了十几年甚至几十年的结果。石墨烯作为新型的材料，需要调整自身的性质来适应现有的工艺体系，这在本书的第 5 章中也有部分叙述。

但任何的工业化技术二次开发过程都需要定向开发，需要一定的开发时间。以透明导电电极领域为例，石墨烯用于替代氧化铟锡（ITO）等透明导电氧化

物，但石墨烯的面电阻却远高于 ITO。这就要求二次技术开发过程中对石墨烯做掺杂等工艺处理来接近 ITO 的性质。同时，由于石墨烯本身的疏水特性，原有的导电油墨也需要做新的配方调整和工艺调整，才能配合石墨烯用于显示领域。这些工业化技术开发的过程，不仅需要石墨烯的研发人员在石墨烯端进行工艺调整，同时也需要在下游应用领域和相关的配套材料领域的研发同步进行，需要上下游共同配合。

另一个限制石墨烯大规模应用的是工业化核心问题：成本。目前，石墨烯的制造成本相对于竞争材料还较高。不过这主要是由于石墨烯的生产量不大，非直接制造成本过高，以及石墨烯良率不高。但“成本”对于石墨烯来说是优势，而非劣势。因为不管是粉末状的氧化还原石墨烯，还是薄膜状的石墨烯，直接材料成本都是极低的，而且是环境友好型的。这也是石墨烯在未来工艺成熟后，会横扫其他所有竞争材料的核心优势。

就像其他所有的新材料规模化、工业化应用的历史一样，石墨烯在每一个应用领域工业化的过程中都会面临不少的难题，需要解决的工艺技术问题也很多。每一个问题的解决，都在推动着石墨烯产业的工业化进程，都在促进石墨烯发挥它得天独厚、独一无二的性质优势，也都在为这—个新兴产业的兴起添砖加瓦。

本书在石墨烯的基本性质、应用方向、工业化和商业化方面都有涉及，很适合作为希望对石墨烯这一产业有较为全面了解人士的入门启蒙书籍。

深圳六碳科技有限公司创始人
许子寒

推荐序二

找到玛杜丽·沙伦（Madhuri Sharon）与马赫斯赫瓦尔·沙伦（Maheshwar Sharon）两位教授于2010年在科学出版社出版的书籍：《碳的纳米形态及其应用》，可以发现作者对碳材料相关领域研究之透彻。《碳的纳米形态及其应用》对石墨烯内容的介绍比较少，当初很多理论都尚未成熟，很欣慰在本书前面几章已经对相关石墨烯的机理做了更清楚的说明。但就实务上，在判定石墨烯层数方面，很多人还是偏爱单一表征判读，像有些学者偏爱以透射电子显微镜（TEM）表征，采用透射电子显微镜可以借助石墨烯边缘或褶皱处的电子显微像来估计石墨烯片的层数和尺寸。这种方式虽然简便快速，但是只能用来估算，无法对石墨烯的层数给予精确判断。对于这点，很少有书籍会提出类似实务上的观点来加以说明。

我自己从事石墨烯产业多年，也在网络上发表过上百篇有关石墨烯机理、应用技术到产业化的文章。首先，我发现大家普遍对石墨烯的认知不足，所以才会有人说只有单层石墨烯才称为石墨烯。其次，石墨烯并非“超级材料”，更多的是需要把石墨烯当作功能性材料来满足相关应用技术的要求。譬如，在导电机理上是通过“导电网络”来达成的，球形结构比微片结构接触面积大，自然可以形成导电通道，就算单层石墨烯再好也毫无用武之地。

不过，我支持作者在第9章中所提到的产品商业化与该产品应用的需求密切相关的观点。除非这两者共存，否则不仅达不到预期的经济效益，而且企业家对该产品的商业化也会失去兴趣。目前中国在石墨烯方面的投入较大，但由于我们侧重量产而未重视应用技术的发展，到头来却发现传统的氧化还原法不仅有环保上的制约，更由于石墨烯的物理性质被破坏，可以落实到商品化的程度有限。这点，我一再呼吁要整合石墨烯材料的来源。各位可以想象，一家有200种以上石墨烯材料组合的公司，终究比另一家仅有氧化还原法的公司应用技术的发展上更有机会成功。

“欧盟石墨烯旗舰计划”的思维还是值得中国借鉴的。《〈中国制造2025〉重点领域技术路线图》确定了未来十项重点发展领域，分别为：新一代信息技术产业、高档数控机床和机器人、航空航天装备、海洋工程装备及高技术船舶、先进轨道交通装备、节能与新能源汽车、电力装备、农业装备、新材料、生物医药及高性能医疗器械。各位可能不理解，竟然每个重点发展领域都跟石墨烯

沾得上边。其实道理很简单，这些项目都会涉及电、光、热、磁、机械及润滑等功能，凭借石墨烯在各领域的优异特性来设计定制化石墨烯，才能攻克这些被欧美垄断很久的材料技术。

最后，近年来我在各个场合提出“中国石墨烯旗舰计划”的平台概念，也就是以我们目前拥有的 200 种石墨烯材料及超过 50 种成熟应用技术做依托，进一步与各地企业合作实现石墨烯商品化，再通过资金与政策支持来落实各地石墨烯产业园。这样的实践有几点好处：第一，政府不必每年到处招商引资，可把精力花在有潜力的企业上，同样可使税收及就业机会保持稳定增长；第二，以石墨烯应用技术作为企业转型的利器，我们陆续开发出性价比高的石墨烯应用技术，不仅环保，而且比国外品牌更具竞争力，可让企业能站上国际舞台；第三，透过孵化器建立新创公司，由当地课题组以产学合作方式参与石墨烯应用技术开发，一旦具备可商业化的团队便引进资金扶植，一并解决高级科研人员的就业问题。

我们有一个项目已经展开，相信很快就会让各位了解石墨烯并非“高大上”的东西，它会逐渐出现在我们生活的每个角落，我也相信这个时代很快就要来临了。

志阳科技 宫非

推荐序三

在 2010 年石墨烯发现者获得诺贝尔奖之前，石墨烯似乎只存在于科研领域，许多人对石墨烯这个词是非常陌生的。石墨烯这个词首次出现在 1987 年，用来描述石墨组成中的单层薄膜。本书第 1 章详细介绍了石墨烯的发现与发展，深入浅出地对石墨烯的各个方面进行了概述，展示了这一材料比石墨更吸引人的地方，能够让初学者对石墨烯的历史有更加深刻的理解。

石墨烯是一个单层碳原子层，具有完美的蜂窝状晶格，是性质独特且应用潜力非常大的二维碳材料。本书第 2 章对石墨烯的结构和性质做了非常详细的介绍，这里不再赘述。目前常用的鉴定石墨烯的方法有显微镜法，如使用扫描电子显微镜、透射电子显微镜等；光谱法中的拉曼光谱对于 CVD 法制备石墨烯膜的层数判断具有高效、快捷的特点。其他的测试方法可以阅读本书的第 4 章。

石墨烯材料具有非常优异的性能，其广阔的应用前景在全球科技界和工业界一石激起千层浪，如本书第 6 章所写，石墨烯可以用在储能、光电、传感器、电力发电、医疗等众多领域，谁能尽快在石墨烯领域取得重大突破，谁就有可能在新一届的材料革命中拔得头筹，占领先机。因此近两年来世界各国投入大量人力、物力、财力，大力扶持石墨烯产业的发展。根据相关机构报道，美国、欧盟及其成员国、日本和韩国等先后从国家战略高度开展相关部署，出台多项支持政策和研究扶持计划。我国也加大了对石墨烯产业的扶持力度，国家、地方政府、产业联盟通过多种手段支持石墨烯产业的发展，大规模量产石墨烯已经到了迫在眉睫的地步。

然而在目前条件下，量产优质石墨烯的技术还不够成熟。近年来，科学家们找到了许多量产石墨烯的方法。作者在第 7 章对量产石墨烯的制备方法进行了概述，通过自上而下和自下而上两种制备思路进行了详细介绍，并分析了每种方法的利弊，让读者对石墨烯的制备方法有了基本认知。作者在第 9 章总结了目前全球范围内可以大规模生产石墨烯的企业，并对这些公司进行了简单的分类，让读者对目前石墨烯工业化的方向有了基本的了解。第 9 章中也提到了石墨烯商业化面临的挑战，虽然石墨烯和以石墨烯为基础的产品市场有需求，发展前景很好，但是石墨烯的商业化和市场化还面临着一些问题。石墨烯生产成本一直居高不下，还没有找到一种适合大规模生产的方法和途径。降低成本、提高产量依然是目前石墨烯产业化亟待解决的问题。

毋庸置疑的是，石墨烯的优异性能让科学界和工业界对其未来的多种应用有了希望与设想。随着各国的不懈努力，石墨烯的发展已经取得了很多不错的成果，石墨烯的价格已经在慢慢降低，较高质量的石墨烯也逐渐规模化生产，应用石墨烯的产品也开始陆续出现在市场上。相信随着研究的不断深入，在将来的某一天，科学家对石墨烯应用的设想将会成为现实，那时众多行业将会发生翻天覆地的变化。

本书详细介绍了石墨烯的基本理论及工业化应用，对于准备进入石墨烯行业的初学者是一个不错的选择。

南京先丰纳米材料科技有限公司总经理 蒋旭

原书前言

科学，是对错综复杂的自然法则持之以恒的探索，从小小的原子到浩瀚的宇宙，涉足其中一个特别的领域，即进入一门科学，如纳米科学和纳米技术。石墨烯是基于对碳纳米科技研究的产物，现已进入研究成就的顶峰时期，不断激励着多学科研究为各行各业提供可行性解决方案。在基于石墨烯的材料研究领域，已取得若干进展，如在相关能源应用领域，对燃料电池、超级电容及光电设备的研发。石墨烯及石墨烯复合材料，其自身拥有的独特属性，使之与能量收集领域产生了重要关联。此外，目前在过滤重金属离子和其他污染物领域，石墨烯的应用也是斐然可观。2010 年研究石墨烯的科学家安德烈·海姆和康斯坦丁·诺沃肖洛夫荣获诺贝尔奖，吸引了众多特别是电子领域的研究者对石墨烯卓越性能的关注。

此书中我们试图尽自己的菲薄之力，呈现石墨烯的研究现状，以期应用于各行业。我们将这些研究成果置于科学、技术、商业及经济领域中，评估应用这些科技的可能性以及其与能源、微型化、通信、交通和医疗领域的相关性。

此书既阐述科学和技术细节，也涉及当今工业方法及需求，试图为在工业、学术、医疗领域涉足石墨烯科学及技术应用的新手、研究人员，从事研发创新的政府人员、企业家、工程技术人员、相关专业的学生和对此感兴趣的非专业人士提供参考。本书的读者是已经受过一定的专业教育，但或许对石墨烯技术还不够精通的人员。

原书序



石墨烯是世界上最为精妙的材料之一，它的厚度仅和原子相当，而其延展幅度却可以达到毫米级甚至厘米级。在 2004 年首例单层石墨烯制备之前，人们认为石墨烯是终极薄型“理想的”石墨，也是“神奇的”单壁碳纳米管。2010 年研究石墨烯的科学家获得了诺贝尔奖。拜其所赐，此后，涌现出众多关于石墨烯的研究。能够触及和跟进石墨烯每一个相关领域的研究成果并非易事。因此，出版一本文字简洁、内容

紧凑的顶级石墨烯书籍，已是业界翘首以盼之事。

玛杜丽·沙伦（Madhuri Shuron）教授和马赫斯赫瓦尔·沙伦（Maheshwar Sharon）教授此番大作的问世，正是顺应时势，众望所归。此书内容丰富、涉猎广泛，论及了石墨烯的基础结构、力学与电学特性，石墨烯技术的广泛应用，乃至石墨烯的工业化及商业化，可谓面面俱到，精彩纷呈。

2015 年 5 月

篠原久典

名古屋大学化学系

名古屋，日本

致我们的孙子孙女

阿尼什 (Anish)

蕾切尔 (Rachael)

安妮卡 (Annika)

亚利安 (Aryan)

你们是我们的一切，是我们的幸福、爱和生命。

目录

推荐序一	
推荐序二	
推荐序三	
原书前言	
原书序	

第 1 章 石墨烯的历史	1
--------------	---

第 2 章 石墨烯的结构及特性	13
2.1 石墨烯的结构	14
2.1.1 碳	14
2.1.2 石墨	15
2.1.3 石墨烯	16
2.1.4 石墨烷	18
2.1.5 石墨酮	19
2.2 石墨烯结构的无序性	20
2.2.1 褶皱结构	20
2.2.2 拓扑缺陷	20
2.2.3 吸附原子	21
2.2.4 裂纹或断裂	21
2.3 石墨烯的特性	22
2.3.1 力学性能	22
2.3.2 热学性能	23
2.3.3 光学特性	23
2.3.4 化学稳定性及反应性	25
2.3.5 广受关注的电学特性	27
2.3.6 半导体特性	28
2.4 小结	28

第 3 章 纳米石墨烯与碳量子点	31
3.1 纳米石墨烯	32
3.1.1 纳米石墨烯的结构	33

3.1.2 纳米石墨烯的特性	34
3.1.3 纳米石墨烯的制备	35
3.1.4 纳米石墨烯的应用	36
3.2 石墨烯量子点或碳量子点	36
3.2.1 碳量子点的结构	38
3.2.2 碳量子点的特性	38
3.2.3 碳量子点的制备	42
3.2.4 碳量子点的应用	50
3.3 小结	55
第4章 石墨烯的鉴定和表征	57
4.1 引言	58
4.2 显微镜法	59
4.2.1 石墨烯扫描电子显微镜、扫描隧道显微镜和透射电子显微镜表征	59
4.2.2 石墨烯原子力显微镜表征	61
4.3 光谱法	64
4.3.1 石墨烯的拉曼光谱分析	64
4.3.2 石墨烯的红外光谱分析	67
4.3.3 石墨烯的紫外-可见光谱分析	68
4.3.4 石墨烯的 X 射线衍射分析	69
4.3.5 石墨烯的 X 射线光电子能谱分析	71
4.3.6 石墨烯的核磁共振分析	72
4.3.7 石墨烯的动态光散射	73
4.3.8 石墨烯的双偏振干涉测量分析	73
4.4 光学特性分析	73
4.4.1 光学吸收及非线性克尔效应	73
4.4.2 光致发光/蓝光-光致发光	75
4.4.3 光学能隙	77
4.5 力学性能的测试	78
4.5.1 杨氏模量	78
4.5.2 泊松比	80
4.5.3 膨胀试验	80
4.5.4 拉力试验/张力试验	81
4.5.5 石墨烯膜的气体泄漏率	81
4.6 热特性及热反应分析	82
4.6.1 热导率	82
4.6.2 热重分析及热稳定性	84
4.7 电学特性的表征	84

4.7.1 电子学	84
4.7.2 电子传递	85
4.7.3 电化学氧化还原	85
4.8 功函数	85
4.9 量子反常霍尔效应	86
4.10 自旋输运	87
4.11 小结	87
第5章 改变石墨烯的特性	89
5.1 导言	90
5.2 改造磁性	90
5.3 提高石墨烯的力学性能	91
5.3.1 聚合物内分散均匀的石墨烯	91
5.3.2 化学交联	92
5.3.3 氢化	93
5.4 设计场发射特性	94
5.5 设计石墨烯的带隙或能隙	95
5.6 设计石墨烯的电学特性	96
5.6.1 设计石墨烯的电学特性使其应用于晶体管	97
5.6.2 设计石墨烯的电学特性使其应用于太阳能电池	99
5.6.3 设计石墨烯的电学特性使其应用于图案化石墨烯	101
5.6.4 设计石墨烯的电化学特性使其应用于超级电容器	101
5.6.5 设计石墨烯的压电特性	102
5.6.6 设计石墨烯的电学特性使其应用于燃料电池	103
5.7 设计石墨烯的结构特性	104
5.7.1 设计石墨烯的复合结构	104
5.7.2 设计石墨烯的超结构	106
5.7.3 设计石墨烯的异质结构	108
5.7.4 石墨烯的缺陷	110
5.8 小结	111
第6章 石墨烯的应用	113
6.1 应用前景	114
6.1.1 高比强度相关领域的应用	114
6.1.2 高比表面积相关领域的应用	114
6.1.3 电能储存	115
6.1.4 热管理	116
6.1.5 高弹性相关领域的应用	116
6.1.6 电子和光电设备	117

6.1.7	轻质电导体	117
6.1.8	透明柔性导电抗氧化膜	117
6.1.9	石墨烯薄膜抗渗透性的相关应用	120
6.1.10	聚合物复合材料的增强	120
6.1.11	传感器	121
6.1.12	电力发电	124
6.1.13	柔性衬底	125
6.1.14	新材料模板	125
6.1.15	基于石墨烯化学特性研发的生物装置	125
6.1.16	医疗领域	126
6.1.17	纺织和织物领域	127
6.2	小结	128
 第7章 量产趋势：由实验室走向工业化（扩大规模）		129
7.1	石墨的剥离：自上而下的方式	130
7.1.1	微机械剥离或多次剥离石墨	130
7.1.2	液相化学剥离石墨	131
7.1.3	液相水剥离氧化石墨	131
7.1.4	热液相剥离氧化石墨	132
7.2	纵向解开碳纳米管	132
7.2.1	选择性刻蚀或等离子刻蚀	133
7.2.2	氧化法	134
7.2.3	碱金属原子插入法	135
7.2.4	碳纳米管的催化解开	136
7.2.5	水热法	138
7.2.6	超声化学法打开多层碳纳米管	138
7.3	化学气相沉积法	139
7.4	石墨烯在碳化硅上的外延生长	141
7.5	氧化石墨烯的还原	142
7.5.1	热还原氧化石墨烯	143
7.5.2	水热还原氧化石墨烯	143
7.5.3	溶剂热还原氧化石墨烯	144
7.5.4	化学还原氧化石墨烯	144
7.5.5	电化学还原氧化石墨烯	145
7.5.6	氢等离子体还原氧化石墨烯	146
7.5.7	氙闪光管还原氧化石墨烯	147
7.5.8	膨胀还原剂还原氧化石墨烯	148
7.5.9	光催化还原氧化石墨烯	148