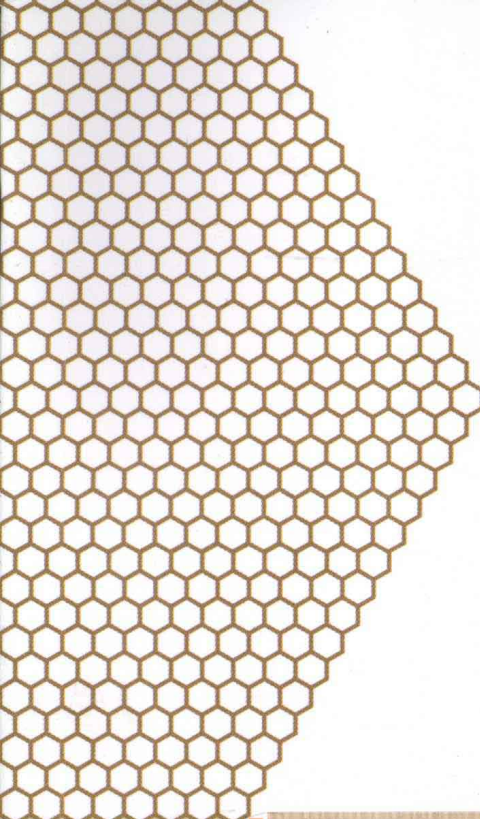


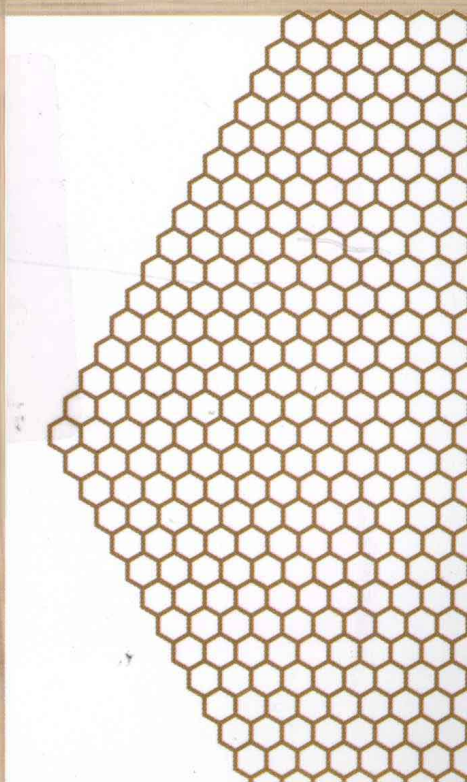


石墨烯

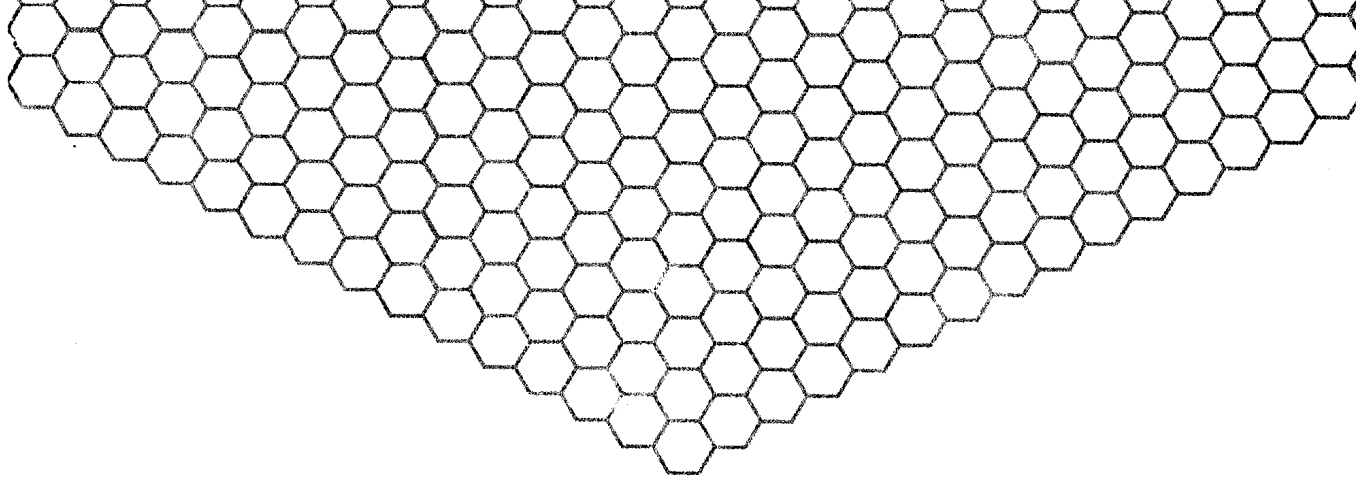
—— 结构、制备方法与性能表征

朱宏伟 徐志平 谢丹 等 著

Zhu Hongwei Xu Zhiping Xie Dan



清华大学出版社



石墨烯

—— 结构、制备方法与性能表征

朱宏伟 徐志平 谢丹 等 著

Zhu Hongwei Xu Zhiping Xie Dan

清华大学出版社
北 京

内 容 简 介

本书主要根据作者所在课题组近年来在石墨烯领域的研究成果,并结合最新的科研进展编写而成。从石墨烯的结构出发,阐述了其力学、电学、光学等性能特点,重点介绍了石墨烯的结构表征技术、制备方法及其在电子器件、复合材料等领域的应用,对石墨烯未来的发展趋势及应用前景进行了展望。

本书尽可能使用较为通俗易懂的语言进行讲述,以达到深入浅出的效果。本书既有基础理论的介绍,也有专业应用技术的总结。本书不仅可作为材料与纳米科技等专业研究人员的参考书,也适用于对石墨烯感兴趣的非专业读者。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

图书在版编目(CIP)数据

石墨烯:结构、制备方法与性能表征/朱宏伟,徐志平,谢丹等著. —北京:清华大学出版社,2011.11

ISBN 978-7-302-27170-3

I. ①石… II. ①朱… ②徐… ③谢… III. ①石墨—结构②石墨—制备—方法③石墨—性能分析 IV. ①O613.71

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 217063 号

责任编辑:宋成斌

责任校对:王淑云

责任印制:李红英

出版发行:清华大学出版社

<http://www.tup.com.cn>

社 总 机:010-62770175

投稿与读者服务:010-62795954, jsjic@tup.tsinghua.edu.cn

质 量 反 馈:010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

地 址:北京清华大学学研大厦 A 座

邮 编:100084

邮 购:010-62786544

印 装 者:北京密云胶印厂

装 订 者:北京市密云县京文制本装订厂

经 销:全国新华书店

开 本:175×245 印 张:12

字 数:229 千字

版 次:2011 年 11 月第 1 版

印 次:2011 年 11 月第 1 次印刷

印 数:1~3000

定 价:29.00 元

产品编号:040598-01

前言

2010年诺贝尔物理学奖揭晓,英国曼彻斯特大学两位科学家安德烈·盖姆(Andre Geim)和康斯坦丁·诺沃肖罗夫(Konstantin Novoselov)“因在石墨烯方面的开创性实验”而获奖。从2004年石墨烯被发现至2010年斩获诺贝尔奖,是什么魔力让这一看似“普通”的碳材料在短短的六年时间内创造了一个传奇神话?

石墨烯即“单层石墨片”,是碳晶体家族中的一位新成员,具有独特的单原子层二维晶体结构,集多种优异特性于一身,如超高的载流子迁移率、电导率、热导率、透光性、强度等。石墨烯是继碳纳米管之后被发现的又一新型碳纳米材料,它的出现使碳的晶体结构形成了包括富勒烯(如 C_{60})、碳纳米管、石墨烯、石墨和金刚石在内的完整体系,建立了从零维到三维的碳范式。

作者所在课题组近年来在纳米碳材料方面开展了大量前沿性工作,积累了丰富的碳纳米管和石墨烯制备与应用研究经验,取得了多项重要成果,并发表在国际高水平期刊上。

鉴于石墨烯重要的学术价值和潜在的应用价值,本书以“石墨烯”为题,根据作者在石墨烯领域的多年研究成果并吸收了本领域其他学者工作撰写而成,深入浅出地向读者介绍石墨烯这一新型二维材料。

本书将通过全面、系统、专业的叙述引领读者进入一个全新的石墨烯世界。阅读本书后,读者可获得如下信息:

- (1) 石墨烯是什么?它是如何被发现的?它与其他碳的晶体结构的区别和联系;
- (2) 石墨烯的表征技术,包括电子显微镜、拉曼光谱、X射线衍射、扫描探针等;
- (3) 石墨烯的制备方法,包括气、固、液三种合成技术及其优缺点。石墨烯的生长机制;

- (4) 石墨烯的力学、电学、光学、热学等基本性能;
- (5) 石墨烯在二维薄膜材料、电子器件和复合材料等领域的应用;
- (6) 石墨烯的未来发展趋势。

全书共分为 10 章,第 1、2、3、4、6、10 章主要由朱宏伟编写,第 5、8 章主要由徐志平编写,第 7 章主要由谢丹编写,第 9 章由李祯编写。第 1 章概述了碳材料的发展;第 2 章简单介绍了石墨烯的发现、结构及其特性;第 3 章重点介绍了石墨烯的几种结构表征技术;第 4 章详细介绍了石墨烯的制备方法和生长机制;第 5 章综述了石墨烯的电学、力学、光学等基本性能;第 6 章介绍了石墨烯作为二维薄膜材料的应用;第 7 章介绍了石墨烯在电子器件中的应用;第 8 章介绍了石墨烯在复合材料中的应用;第 9 章简要介绍了石墨烯在储能器件中的应用;第 10 章展望了石墨烯的发展趋势和应用前景。

作者衷心感谢清华大学出版社宋成斌编辑的大力支持。李虢、张伟、范桂锋、李春艳、范丽丽、冯婷婷、班陟逊等参与了本书部分内容的资料整理工作,在此表示谢意。感谢吴德海教授和王昆林教授的指点。在编写过程中,作者参阅并引用了大量专著及相关文献,在此对相关作者表示感谢。由于水平有限,时间仓促,书中难免有疏漏之处,敬请读者批评指正。

作者

2011 年 3 月于清华园

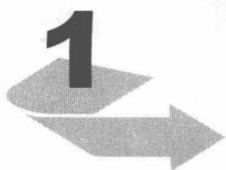
目录

1	绪论	1
1.1	碳的同素异形体	2
1.2	从石墨到石墨烯	4
1.3	石墨烯与碳纳米管	5
	参考文献	7
2	石墨烯的发现、结构与性能简介	8
2.1	石墨烯的发现	8
2.2	石墨烯的结构	11
2.3	石墨烯的性能简介	12
	参考文献	15
3	石墨烯的结构表征技术	17
3.1	光学显微分析	17
3.2	电子显微结构	18
3.3	扫描探针显微结构	22
3.4	拉曼光谱	25
	参考文献	27
4	石墨烯的制备方法	29
4.1	固相法	29
4.1.1	机械剥离法	29
4.1.2	外延生长法	30
4.2	液相法	31

4.2.1	氧化还原法	31
4.2.2	超声分散法	34
4.2.3	有机合成法	34
4.2.4	溶剂热法	35
4.3	气相法	36
4.3.1	化学气相沉积法	36
4.3.2	等离子增强	45
4.3.3	火焰法	46
4.3.4	电弧放电法	47
	参考文献	48
5	石墨烯的基本性能	52
5.1	低维纳米材料及其基本性能	52
5.2	石墨烯的电子结构与电学与光学性能	54
5.2.1	石墨烯的电子能带结构	54
5.2.2	石墨烯的电子态密度	56
5.2.3	石墨烯纳米结构的电子性质	57
5.2.4	双层和多层石墨烯	61
5.3	石墨烯的力学与热学性能	62
5.3.1	石墨烯的形貌	62
5.3.2	石墨烯的力学性质	63
5.3.3	石墨烯边缘的结构与力学	65
5.3.4	石墨烯的声子结构	66
5.3.5	石墨烯的热学性质	67
5.4	石墨烯的化学性能	69
5.4.1	氧化石墨烯	69
5.4.2	氢化石墨烯	72
5.4.3	其他化学修饰与掺杂	74
5.4.4	石墨烯与基底之间的相互作用	74
	参考文献	75
6	石墨烯二维薄膜材料	82
6.1	石墨烯在太阳能电池窗口层上的应用	83
6.2	石墨烯/半导体异质结	86
6.2.1	石墨烯/硅太阳能电池的组装和性能表征	86

6.2.2	二氯氧硫(SOCl_2)改性对石墨烯/硅太阳能电池的影响	89
6.2.3	硝酸改性对石墨烯/硅太阳能电池的影响	100
6.3	石墨烯/碳纳米管复合薄膜	101
6.3.1	石墨烯/碳纳米管复合结构的制备	102
6.3.2	石墨烯/碳纳米管复合薄膜的表征	107
6.3.3	石墨烯/碳纳米管复合薄膜的光电性能	107
	参考文献	111
7	石墨烯电子器件	114
7.1	石墨烯场效应晶体管	114
7.1.1	石墨烯的场效应	114
7.1.2	石墨烯场效应晶体管的几种结构	115
7.1.3	石墨烯场效应晶体管的应用	120
7.2	石墨烯光学器件	124
7.2.1	大面积石墨烯透明电极	124
7.2.2	石墨烯透明电极的几个典型应用	126
7.3	石墨烯太阳能电池	128
7.3.1	石墨烯在有机聚合物太阳能电池中的应用	128
7.3.2	石墨烯在染料敏化太阳能电池中的应用	131
7.3.3	石墨烯/半导体太阳能电池	133
7.4	石墨烯 NEMS 器件	134
7.5	石墨烯量子效应器件	136
	参考文献	139
8	石墨烯复合材料	143
8.1	聚合物基石墨烯复合材料	143
8.1.1	力学性能	143
8.1.2	电学性能	147
8.1.3	热学性能	148
8.2	石墨烯纸	149
	参考文献	151
9	石墨烯储能器件	154
9.1	电化学电容器	154
9.1.1	双电层电容器	156

9.1.2 法拉第赝电容器	158
9.1.3 石墨烯在超级电容器中的应用	159
9.1.4 石墨烯基复合材料在超级电容器中的应用	162
9.2 锂离子电池	164
9.2.1 石墨烯在锂离子电池中的应用	165
9.2.2 石墨烯复合材料在锂离子电池中的应用	168
参考文献	170
10 石墨烯的未来	174
10.1 推动二维材料的发展	175
10.2 石墨烯能取代硅吗	176
10.3 石墨烯的单晶生长	177
10.4 石墨烯的能带结构控制	178
10.4.1 石墨烯的能隙控制	178
10.4.2 石墨烯与拓扑绝缘体	179
10.5 碳的其他同素异形体	180
10.6 全碳结构的应用	180
参考文献	182



绪 论

碳是自然界中万事万物的重要组成物质,也是构成生命有机体的主要元素。石墨和金刚石是两种典型的单质碳,也是最早为人们所熟知的两种碳的三维晶体结构,属于天然矿石。除石墨和金刚石外,碳材料还包括活性炭、碳黑、煤炭和碳纤维等非晶形式。煤是重要的燃料。碳纤维在复合材料领域有重要的应用。

20 世纪 80 年代,纳米材料与技术获得了极大的发展。纳米碳材料也是从这一时期开始进入历史的舞台。1985 年,由 60 个碳原子构成的“足球”分子: C_{60} 被三位英美科学家发现^[1]。随后, C_{70} 、 C_{86} 等大分子相继出现,为碳家族添加了一大类别新成员:富勒烯。富勒烯是碳的零维晶体结构,它们的出现开启了富勒烯化学新篇章。三位发现者于 1996 年获诺贝尔化学奖。

1991 年,由石墨层片卷曲而成的一维管状纳米结构:碳纳米管被发现^[2]。如今,碳纳米管已经成为一维纳米材料的典型代表。发现者饭岛澄男于 2008 年获卡弗里纳米科学奖。

2004 年,一位新成员:石墨烯,出现在碳材料的“家谱”中^[3]。石墨烯的发现者,两位英国科学家安德烈·盖姆(Andre Geim)和康斯坦丁·诺沃肖罗夫(Konstantin Novoselov)于 2010 年获诺贝尔物理学奖。于是,很多人都在问:石墨烯是什么?它是如何被发现的?石墨烯具有哪些重要的性质?

顾名思义,石墨烯与石墨有一定的渊源。众所周知,铅笔芯的主要成分就是石墨。当用铅笔写字时,纸上留下的黑色笔迹中包含了无数石墨小颗粒。在显微镜下就会清晰观察到这些小颗粒其实是由石墨薄片构成(图 1-1)。随着薄片厚度的逐渐减少,石墨就会过渡到碳的另一种晶体结构:石墨烯。简单来说,石墨烯就是单层石墨层片,是构成石墨的基本结构单元。

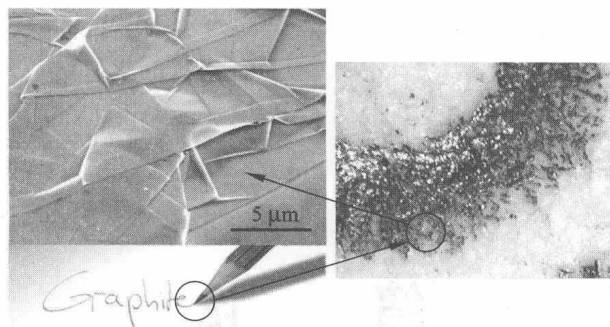


图 1-1 铅笔迹中的石墨薄片

1.1 碳的同素异形体

碳的神奇之处体现在它可以借助不同的杂化方式(sp 、 sp^2 、 sp^3),构成具有不同物理和化学性质的晶体结构,即“同素异形体”,如前面提到的石墨和金刚石,前者属密排六方结构,后者属立方结构,二者因化学成键方式不同而具有截然相反的特性。在石墨烯被发现之前,碳的同素异形体主要包括石墨、金刚石、富勒烯和碳纳米管。

C_{60} 是富勒烯的代表,又称巴基球、足球烯,是一种球形芳香分子,具有 60 个顶角和 32 个面多边形(12 个正五边形和 20 个正六边形),直径约为 0.7 nm。 C_{60} 的分子对称性高,可通过范德华力构成面心立方晶体结构。 C_{60} 很稳定,抗辐射和化学腐蚀,耐压程度比金刚石高。 C_{60} 与不同金属结合后具有超导性或绝缘性。导电聚合物和富勒烯之间的超高速的光生电子传输效应^[4], C_{60} 已经成为有机太阳能电池中应用最多的电子受体和传输材料。理论和实验都表明 C_{60} 晶体是具有直接能隙的 n 型半导体。密排的面心立方结构使其具有极高的电子迁移率。 C_{60} 薄膜也可用做半导体材料。

碳纳米管可看作由二维的石墨层片卷曲形成的无缝管状结构,其管壁上的每个碳原子通过 sp^2 杂化及少量的 sp^3 杂化与周围的三个碳原子形成六边形环。如图 1-2 所示,由于形成碳纳米管的石墨层片数量不同,碳纳米管具有不同的管壁数:当管壁数为 1 时,为单壁碳纳米管;管壁数等于 2 时,为双壁碳纳米管;管壁数大于 2 时,为多壁碳纳米管。其中,单壁碳纳米管可看作由单层石墨层片卷曲而成,而双壁碳纳米管和多壁碳纳米管则可看作由直径不同的单壁碳纳米管以同一轴线套装在一起所形成的同心管状结构,其层间距约为 0.33~0.42 nm。

根据其多变的手性(碳环的排列方式),碳纳米管可以呈半导体性或金属性。半导体碳纳米管通常表现出弱 p 型特征。由于其一维的导电性质,单壁碳纳米管

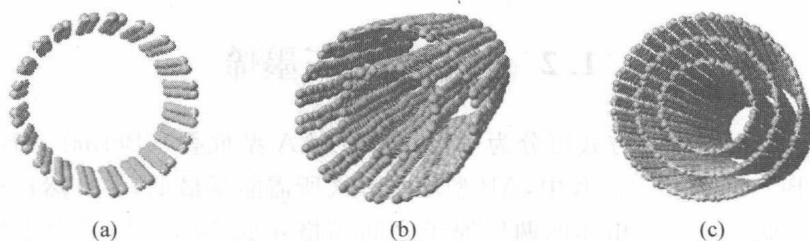


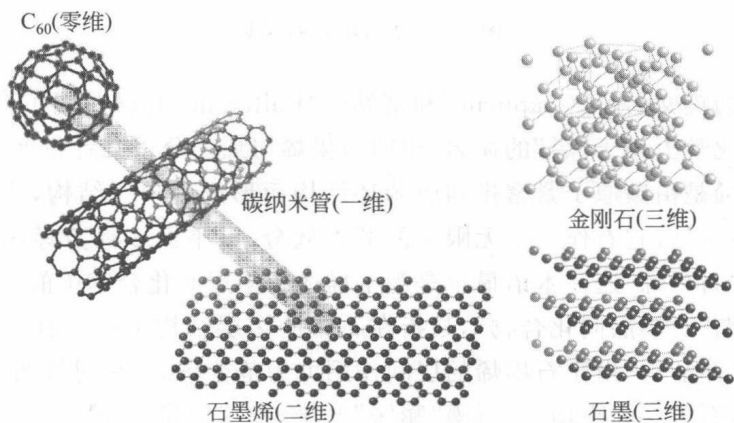
图 1-2 碳纳米管分类

(a) 单壁碳纳米管; (b) 双壁碳纳米管; (c) 多壁碳纳米管

的区域态密度具有均衡对称的空间结构。所有的能带之间都有一个直接能隙,并且与管径成反比。金属型碳纳米管的能隙为 0 eV,半导体型碳纳米管的能隙在 0.5 eV 附近。对于单根碳纳米管,多条能带横跨一个能量范围。

自然界会不会存在着其他碳的同素异形体呢?

答案是肯定的。Hirsch A 对碳材料自发现 C_{60} 以来的发展进行了回顾,对碳可能存在的同素异形体进行了评述^[5]。相对于富勒烯(零维)和碳纳米管(一维)而言,石墨烯是一种二维纳米材料,仅由一个原子层厚的单层石墨片构成。作为碳的二维晶体结构,石墨烯的出现最终将碳的同素异形体勾勒为一幅点、线、面、体(从零维到三维)相结合的完美画面(图 1-3)^[6]。

图 1-3 碳的同素异形体^[6]

除此以外,碳材料的非晶形式,如活性炭、碳纤维和类金刚石膜等都具有重要的应用^[7]。例如,活性炭是重要的吸附材料和电极材料。具有准金刚石结构的类金刚石膜可看作是一种无定形膜,含有大量 sp^3 杂化碳原子,硬度高^[8]。根据沉积条件,类金刚石膜可呈完全非晶态或由金刚石晶粒构成。原始类金刚石膜的光电导较低并具有弱 p 型半导体行为。掺杂磷、氮可得到 n 型膜,掺杂硼可得到 p 型膜。

1.2 从石墨到石墨烯

最常见的石墨堆叠方式可分为三类：六角(AA型堆叠)、Bernal(AB型堆叠)和菱形(ABC型堆叠)^[9]。其中,AB型堆叠方式所需能量最低,在自然形成的石墨中也最为常见(80%)。相邻的两层原子之间晶格互成 60° ,利用强度不高的范德华力连接。AA型堆叠方式是由上下完全相同的单层石墨层片形成,在自然界最不见(<6%)。菱形石墨在天然石墨中占约14%的比例,在ABC堆叠方式中,第二层石墨烯相对于第一层旋转 60° ,而第三层由第二层平移得到。石墨烯是石墨的极限形式。但不能将石墨烯简单地理解为“被减薄的石墨”(图1-4)。从石墨到石墨烯,是一个“量变引起质变”的过程。

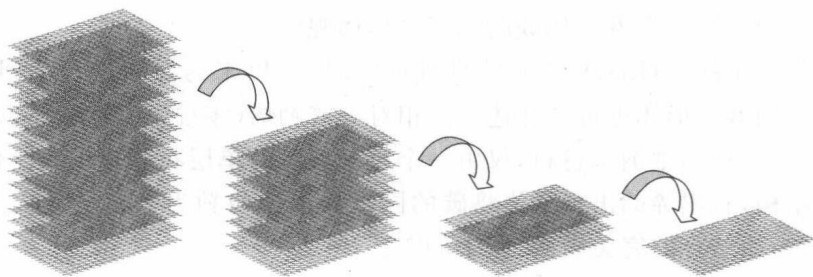


图 1-4 从石墨到石墨烯

石墨烯的英文名称“Graphene”和富勒烯“Fullerene”有异曲同工之妙。“-ene”这个后缀在化学上用于“烯”的命名,说明石墨烯与烯类分子某种程度上的相似性。联想到石墨烯是由碳原子紧密排列成苯环结构而形成的单层结构,这样命名就不足为奇了。可以将它看作一个无限大的芳香族分子;平面多环芳烃的极限情况就是石墨烯。“石墨烯”这一术语最早是为了描述石墨层间化合物中的单层石墨片而引入的。所谓“石墨层间化合物”,是指在石墨的多层结构中插入其他物质后而形成的一种“晶体盐”。由于石墨烯的层间作用力为范德华力,相对较弱,因此当插层物质进入后,石墨层间距增大,石墨“膨胀”开来,称为“可膨石墨”。当插层物质在一定条件下分解时,产生的压力会使石墨层片完全分离,得到“膨胀石墨”。

“石墨烯”这个词早期也用来非正式地描述外延生长的石墨、碳纳米管及多环芳烃。在理论上,石墨烯是除金刚石外所有碳晶体的基本结构单元。例如,在计算石墨和碳纳米管特性时,通常都是从石墨烯这个基本单元出发的。

完美的石墨烯仅包括六边形单元,由 sp^2 杂化成键形成稳定的二维结构。如果引入五边形和七边形,就会在平面结构中形成缺陷。如果只有一个单独的五边形存在,则石墨烯平面会形成圆锥形。如果有12个五边形,则会形成一个 C_{60} 。相

反,如果只有一个单独的七边形存在,则石墨烯平面会形成马鞍形。因此,添加不同数目的五边形和七边形会形成各种不同的复杂形状。如图 1-5 所示,从一个石墨烯上可以“裁”出不同形状的层片,进一步团聚成零维的富勒烯,卷曲成一维的碳纳米管,堆叠形成三维的石墨,因此是构建其他维度碳材料的基本单元^[10]。

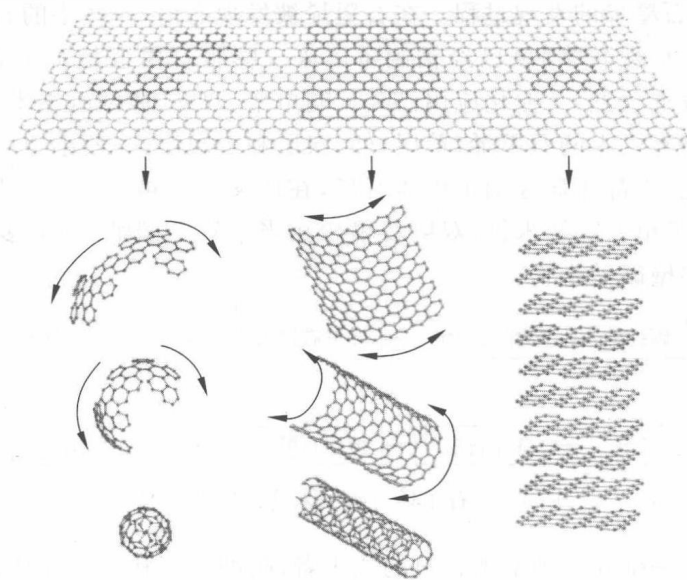


图 1-5 石墨烯:基本结构单元^[10]

1.3 石墨烯与碳纳米管

在结构上,石墨烯与碳纳米管具有密切的关联。单壁碳纳米管可以被看作是一个石墨烯圆筒,两端由半球状石墨烯端帽封口。

除了结构上的关联外,石墨烯的发现过程也与碳纳米管极为类似(如图 1-6 所示)。在碳纳米管被发现之前,碳的晶体结构主要有三种:石墨、金刚石和富勒烯。当时对于碳纤维和碳纳米纤维都已经有了很充分的研究。碳纳米管被发现之后,人们开始寻找碳纳米纤维和碳纳米管之间的不同,主要在晶体结构上,例如,碳纳米纤维的晶化程度相对较差,缺陷较多,石墨层片排列不连续,直径较大,并不属于碳的晶体结构,或者仅算是石墨的一种衍生物;而碳纳米管的发现,意味着人类观念的更新,标志着对碳晶体结构有了更为深入的认识。碳纳米管具有完美的管状结构,晶化程度高,石墨层片连续,直径较小。但在一些研究中,对碳纳米纤维和碳纳米管的区分并不十分严格,这是因为一些制备碳纳米管的方法借鉴自碳纳米纤维,尤其是化学气相沉积法。因此,一些所谓的“多壁碳纳米管”其实与碳纳米纤维

并无本质上的区别。碳纳米管的发现意义体现在人类观念的更新,标志着对碳晶体结构(甚至整个碳范式)有了更为深入的认识,是本质上迈进的一大步。尤其是单壁碳纳米管、双壁和薄壁碳纳米管的可控合成为充分认识碳纳米管的性能奠定了坚实的实验基础。

再来反观石墨烯的发现过程。在石墨烯被发现之前,一些小的石墨晶粒、晶须或者石墨层片(层数较多)就已经被制备出来。膨胀石墨也是基于剥离石墨的理念,相关技术发展成熟,工业化应用已久。同单壁、双壁、薄壁碳纳米管之间的关系类似,除了严格意义上的石墨烯(单层)外,双层和少数层(一般小于5层)石墨层片在结构和性能上也都明显区别于块体石墨,在广义上也被归为石墨烯的范畴。单层石墨烯相当于单壁碳纳米管,双层石墨烯相当于双壁碳纳米管,多层石墨烯(少数层)相当于多壁碳纳米管。

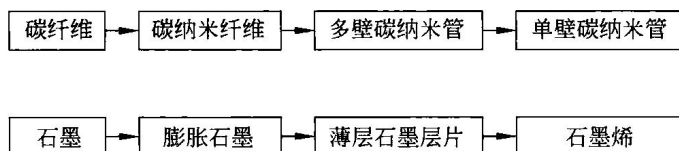


图 1-6 石墨烯与碳纳米管的发现过程

另外,作为一维和二维纳米材料的代表者,碳纳米管和石墨烯具有重要的学术价值,二者都是进行科学实验、解决科学问题的理想平台。更具有科学意义的是,二者在结构和性能上具有互补性。从结构上来看,碳纳米管是碳的一维晶体结构;而石墨烯仅由单碳原子层构成,是真正意义上的二维晶体结构。从性能上来看,石墨烯具有可与碳纳米管相媲美或更优异的特性,例如高电导率和热导率、高载流子迁移率、自由的电子移动空间、高强度和硬度等。根据近 50 年已发表文章的数量(图 1-7)^[11],可以看出几种典型碳材料的发展趋势。目前,关于碳纳米管的研究,

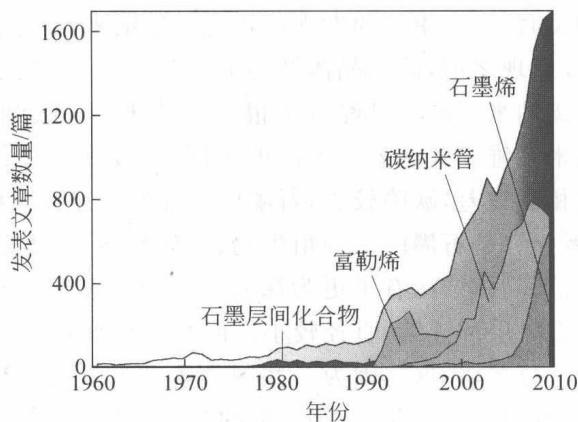


图 1-7 近 50 年几种碳材料的文章发表统计^[11]

无论在制备技术、性能表征及应用探索等方面都已经达到了一定的深度和广度,至今仅在 *Nature* 和 *Science* 两大学术期刊上发表的相关文章已达 200 余篇。而在石墨烯自发现至今短短的 7 年时间内,在 *Nature* 和 *Science* 上发表的有关的文章就已近 70 篇。组成及结构上的紧密联系,使二者在研究方法上具有许多相通之处。未来的一个研究发展趋势就是将碳纳米管和石墨烯的研究有机结合起来。事实上,很多针对石墨烯的研究最开始都是受到碳纳米管相关研究的启发而开展起来的。

参考文献

- [1] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, et al. C_{60} : Buckminsterfullerene. *Nature*, 1985, 318(6042): 162~163
- [2] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354(6348): 56~58
- [3] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306(5296): 666~669
- [4] Sariciftci N S, Smilowitz L, Heeger A J, et al. Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. *Science*, 1992, 258(5087): 1474~1476
- [5] Hirsch A. The era of carbon allotropes. *Nature Mater*, 2010, 9(11): 868~870
- [6] 朱宏伟. 石墨烯: 单原子层二维碳晶体—2010 年诺贝尔物理学奖简介. *自然杂志*, 2010, 32(6): 326~331
- [7] Zhu H W, Wei J Q, Wang K L, et al. Applications of carbon materials in photovoltaic solar cells. *Sol Energ Mat Sol C*, 2009, 93(9): 1461~1470
- [8] Robertson J. Diamond-like amorphous carbon. *Mater Sci Eng R*, 2002, 37(4-6): 129~281
- [9] Hass J, de Heer WA, Conrad EH. The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene. *J Phys-Condens Mat*, 2008, 20(32): 323202
- [10] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene. *Nature Mater*, 2007, 6(3): 183~191
- [11] Dresselhaus M S, Araujo P T. Perspectives on the 2010 Nobel prize in physics for graphene. *Acs Nano*, 2010, 4(11): 6297~6302

2

石墨烯的发现、结构与性能简介

如前所述,石墨烯在理论上并不是一个新事物。但在石墨烯被发现之前,碳的二维晶体结构是否实际存在,在学术界一直存在争议。一个普遍的观点认为,任何二维晶体在一定温度下不会稳定存在。理论上也同时预测,大石墨烯分子或者层片(真正独立的二维晶体)不可能结晶生长。

因此,石墨烯的发现代表一个科学发展的典型过程。其实,石墨烯在我们的日常生活中经常出现,但是直到 2004 年,石墨烯才被真正发现。这不能不说是一件奇怪的事情。同样,石墨烯首次被发现所采用的方法也很“神奇”。

2.1 石墨烯的发现

石墨烯首先是从石墨上剥离下来的。从理论上对石墨烯特性的预言到实验上的成功制备,经历了近 60 年的时间。

菲利普·华莱士(Philip Wallace)1947 年就开始研究石墨烯的电子结构^[1]。麦克鲁(J. W. McClure)1956 年推导出了相应的波函数方程^[2]。林纳斯·鲍林(Linus Pauling, 诺贝尔化学奖、和平奖得主)1960 年曾质疑过石墨烯的导电性^[3]。谢米诺夫(G. W. Semenoff)1984 年得出与波函数方程类似的狄拉克(Dirac)方程^[4]。直到 1987 年,穆拉斯(S. Mouras)才首次使用“graphene”这个名称来指代单层石墨片(石墨烯)^[5]。在进行理论计算时,石墨烯一直是石墨以及后来出现的碳纳米管的基本结构单元。但传统理论认为,石墨烯也只能是一个理论上的结构,不会实际存在。早在 1934 年,朗道(L. D. Landau)和佩尔斯(R. E. Peierls)^[6]就指出准二维晶体材料由于其自身的热力学不稳定性,在常温常压下会迅速分解。1966 年,大卫·莫明(David Mermin)和赫伯特·瓦格纳(Herbert