

催化剂工业应用最新进展译丛

GRAPHENE MATERIALS

Fundamentals and Emerging Applications

石墨烯材料 基本原理与新兴应用

[美] 阿舒塔什·蒂瓦里 (Ashutosh Tiwari)
[瑞典] 米凯尔·西瓦贾维 (Mikael Syväjärvi)

主编

中国石化催化剂有限公司 译

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

石墨烯材料

基本原理与新兴应用

Graphene Materials

Fundamentals and Emerging Applications

[美]阿舒塔什·蒂瓦里(Ashutosh Tiwari)

[瑞典]米凯尔·西瓦贾维(Mikael Syväjärvi)

主编



石化催化剂有限公司 译

中国石化出版社

著作权合同登记 图字 01-2015-5734

Copyright © 2015 by Scrivener Publishing LLC. Copublished by John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, and Scrivener Publishing LLC, Salem, Massachusetts. All rights reserved. This translation published under license.

中文版权由中国石化出版社所有。版权所有，不得翻印。

图书在版编目(CIP)数据

石墨烯材料基本原理与新兴应用 / (美)阿舒塔什·蒂瓦里 (Ashutosh Tiwari), (瑞典)米凯尔·西瓦贾维 (Mikael Syvajarvi) 主编; 中国石化催化剂有限公司译.
—北京: 中国石化出版社, 2018. 1
ISBN 978-7-5114-4784-5

I. ①石… II. ①阿… ②…米 ③中… III. ①石墨-复合材料 IV. ①TB332

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 322812 号

未经本社书面授权, 本书任何部分不得被复制、抄袭, 或者以任何形式或任何方式传播。版权所有, 侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址: 北京市朝阳区吉市口路 9 号

邮编: 100020 电话: (010) 59964500

发行部电话: (010) 59964526

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com

北京柏力行彩印有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

710×1000 毫米 16 开本 21 印张 413 千字

2018 年 1 月第 1 版 2018 年 1 月第 1 次印刷

定价: 66.00 元

编译委员会

主 任：顾松园

副主任：刘志坚 曹光伟

委 员：刘志坚 曹光伟 殷喜平 胡学武

译者序

众所周知，催化剂是现代石油炼制和石油化工的核心技术产品，而催化材料又是开发新催化剂不可或缺的。进入 21 世纪后，催化技术在应对日益增多的来自经济、能源和环境保护的挑战方面，发挥着比以往更加重要的作用。中国石化催化剂有限公司是全球品种最全、规模最大的催化剂制造专业公司之一，产品涵盖炼油催化剂、化工催化剂、基本有机原料和环保催化剂四大领域，是催化剂行业内举足轻重的催化剂制造商。为更加深入地了解国外在催化剂材料、催化剂设计、合成、表征以及催化剂使用方面的最新技术进展，并为对催化剂感兴趣的研发人员提供有价值的参考资料，中国石化催化剂有限公司与中国石化出版社合作，选择并引进了国外新近出版的催化剂技术专业图书，由中国石化催化剂有限公司负责组织编译，由中国石化出版社出版发行。《石墨烯材料-基本原理与新兴应用》便是其中一部值得向读者推荐的佳作。

本书分为上下两篇，上篇为石墨烯基础知识及石墨烯基纳米复合物，系统介绍了石墨烯及其相关的二维材料、石墨烯表面功能化技术、三维石墨烯功能网络材料的结构及应用以及石墨烯-聚合物共价纳米复合物等。下篇为石墨烯在能源、健康、环境及传感器方面的新兴应用，介绍了纳米石墨烯增强的金属镁复合物、石墨烯及其衍生物在储能方面的应用、石墨烯-聚吡咯纳米复合物、用于太阳能电池的疏水性 ZnO 锚定的石墨烯复合物、用于储能和生物传感的三维石墨烯双金属纳米催化剂泡沫、使用石墨烯和石墨烯基纳米复合物的电化学传感和生物传感平台、以及石墨烯电极在健康和环境监测领域的应用。这是一本由浅入深介绍有关石墨烯及相关材料合成知识和新兴应用方面的好书，

它既可为在校学生和从业者提供石墨烯及其相关材料合成及应用的入门介绍，又为具有一定经验的科研工作者和资深从业者提供一部极具参考价值的专著。

本书由刘志坚、曹光伟组织编译。全书由曹光伟、胡学武统稿、审校。参与书稿翻译、审阅工作的还有张英、刘春生等同志，在此一并致谢。

限于译校者水平，不妥和错误之处在所难免，敬请读者批评指正。

译者

2017年11月

序 言

在物理、化学、生物学、应用科学与工程等诸多领域的基本现象中，石墨烯材料扮演了不同角色，从而为材料学研究搭建了当今最为炫目的竞技平台。作为一种只有原子厚度的二维晶体材料，石墨烯不断地为人们铺垫出探索纳米材料与纳米技术的神奇之路。单层石墨烯纳米片是各类石墨烯材料最底层架构的基本结构单元，为了制备这种纳米片并赋予其多样化的功能性，人们已经开发出为数不少的各类方法。石墨烯材料具备独特的物理-化学性质，包括大表面积、良好的电导率与机械强度、高热稳定性和理想的柔韧性。一言以蔽之，这类材料产生了一种崭新的超薄现象，并呈现出诱人的广泛应用前景。石墨烯中的电子现象，比如与晶格离子相互作用而获得的狄拉克费米子(Dirac fermions)就导致了新奇迹的发现，如碳基固态体系中克莱因隧道效应(Klein tunneling)，还有由于特殊类型的贝里相位(Berry phase)产生的所谓半整数量子霍尔效应(half-integer quantum Hall effect)。《石墨烯材料-基本原理与新兴应用》就石墨烯材料的加工、性质与技术进展提供了内容翔实的现代篇章，其中涉及多功能石墨烯片、表面功能化、共价纳米复合材料、补强纳米晶片复合材料等，旨在探索石墨烯材料的广泛应用。

石墨烯已经引起了人们对二维材料性质的深厚兴趣。氧化石墨烯也已经显示出有可能成为一种大量复制的材料，不过在制造之前仍需先行了解其相关性质，以期获得可以重复的材料质量。对于各种各样的应用而言，目前尚不清楚何种类型的二维材料才是恰到好处的最佳候选者。其他种类的二维材料或许更适合于某些类型的应用，因此需要对相关材料进行更为详细的了解。此外，混合物和二维材料还可以通过改性与修饰而获得扩展属性。

第1章介绍氧化石墨烯与二维材料的制造，诸如硒化物、 SnS_2 、 MnO_2 、 NiO 、 BN 、 MoS_2 和 WS_2 ，最后一种材料具有不同的晶体结构与层数，不过仍旧可以作为润滑材料用于高温与高压场合。相比之下， MoS_2 是一种过渡金属二硫化物，可以用作电池、电化学电容器、存储

单元、催化剂和复合材料。这一章也介绍了将 WS_2 纳米片与还原态氧化石墨烯纳米片进行杂化的构想，以期获取优异的催化活性。

将石墨烯和氧化石墨烯与其他新型纳米材料进行组合便可以获得新颖的特性，所述纳米材料包括磁纳米粒子、碳点、碳纳米管、纳米半导体、量子点等。这种组合的必要条件是石墨烯表面必须已经实现了功能化。第2章介绍了石墨烯和氧化石墨烯的非共价与共价功能化。非共价功能化包括疏水性的、 π - π 、范德华与静电性质的各种相互作用。在这类过程中，一般都需要在石墨烯表面上物理吸附适当的分子。共价功能化可以发生于纳米片的边缘和/或表面。无机纳米粒子与氧化石墨烯的结合既可以采用前-石墨烯化(氧化石墨烯与纳米级粒子混合)方法，也可以采用后-石墨烯化(其中纳米粒子与石墨烯是分别制备的)方法。功能化的石墨烯纳米片可以用于构建三维多孔性石墨烯网络，这种结构材料具有大表面积、良好的电导率与机械强度、高稳定性与柔韧性。

在第3章中，介绍了组装三维多孔性石墨烯网络以及表征其结构的最常用方法。针对石墨烯在传感器与能量器件中的应用，还提供了若干实例。石墨烯-基复合材料具有大比表面积、多孔性结构与快电子传输动力学，从而呈现出独特的物理化学性质，这种材料在力学上颇为坚固，不仅有相当高的电导率与热稳定性，更兼具非常迅速的质量与电子传输性质。需要指出的是，在三维材料的开发中，真正的挑战在于控制孔径尺寸与功能性，以便在架构的开发中享有灵活性，如此方能使得材料不仅在力学上表现坚固，同时又可保持结构的完整性、稳定性与电导率。

石墨烯基纳米复合材料可以同时兼作石墨烯填料与聚合物主体。其性能之卓著在众多应用领域是尽人皆知的，比如柔性包装、运输或储能器中的结构组件、存储器件、储氢与印刷电子学等。以石墨烯共价补强的聚合物可以成为最佳材料之一，其前提条件是：只要石墨烯在基体中得以均匀分散且形成牢固的填料/聚合物界面，同时也未发生相分离现象，特别是聚合物与石墨烯之间实现了共价键结合。“接枝-于”方法(将石墨烯作为大分子引发剂以便在其表面上生长刷状高分子)和“接枝-到”方法(通过化学反应使石墨烯与聚合物相结合)均可用来将聚合物键合于石墨烯之上，这也是第4章中讨论的主要内容。

在第5章中,作者研究了在航空航天与汽车工业中常用的金属基复合材料,其中采用了石墨烯和以石墨烯纳米片晶补强的镁基复合材料。镁-石墨烯复合材料的机械性能表明,将石墨烯片晶加入纯镁基体并未对拉伸强度产生多少效果,但将石墨烯片晶掺入镁合金后却使后者的机械强度得到显著提高。此外,石墨烯与碳纳米管在Mg-1Al合金基体内产生了协同效应,这主要体现在较高的抗拉断裂应变性能上,由单独石墨烯纳米片晶或多壁碳纳米管分别补强的相同样品皆未能达到一样的效果。

日益高涨的节能需求推动了石墨烯在电池与超级电容器领域内的应用。石墨烯以其出色的电子转移行为与独特的二维表面已经被公认为最具潜力的一种电极材料。石墨烯之所以引人注目就在于其改善了电导率、充电率与能量容量。石墨烯的卓越化学稳定性、高电导率与大表面积使其有能力减小锂电池与石墨烯-基超级电容器中的电极材料体积膨胀,用其制造的这类设备可以展现出存储容量高、能量释放快速、再充电时间短与使用寿命长等诸多优点。第6章将为不良动力学、大体积膨胀与电解液中的聚硫化物分解等传统固有挑战提供颇有见地的论点,这些现象通常会发生于下述材料:石墨烯基电池、 V_2O_5 /还原态氧化石墨烯纳米复合材料、 Co_3O_4 纳米片/还原态氧化石墨烯复合材料和石墨烯/NiO以及石墨烯- MnO_2 混合物,除此之外,还有超级电容器中采用的其他一些电极材料。在大功率超级电容器中,导电聚合物在充电/放电期间的不良稳定性也是一项重要的挑战。此外,导电聚合物的低电导率也将产生很高的电阻极化并且导致可逆性与稳定性出现衰退。

第7章介绍具有优异电导率与大赝电容的导电聚合物,包括聚吡咯、聚苯胺与聚(3,4-乙烯二氧噻吩)等,由于这类聚合物的高电导率与快速氧化还原电活性,已经激起人们极大的兴趣,并且有意将其作为超级电容器的电极材料。

第8章涉及以氧化锌/石墨烯纳米复合材料为基材制备的本体异质结太阳能电池,重点研究了载流子扩散长度、复合损耗、器件架构局限性、高效电荷分离和到达各自电极的传输,以及在有机光伏效率、介电常数值与电荷载流子迁移率等参数中可能存在的约束条件。

双金属纳米催化剂可以提供大表面积、出色的分散性与高灵敏度。

第九章描述了掺入三维石墨烯泡沫的铂-钌纳米粒子, 这种粒子修饰的材料具有分层结构, 可作为燃料电池的电极, 为了强化其性能采取了如下方法: 减小粒度, 提高对甲醇或乙醇的活性位点数量, 增强对一氧化碳(CO)毒害的抵抗能力等, 另外, 利用能够与过氧化氢(H_2O_2)相互作用的铂(Pt)活性结合位点也可以在生物传感中检测 H_2O_2 , 以期提高 H_2O_2 检测的催化活性。石墨烯与石墨烯基纳米复合材料可以作为电化学传感与生物传感的平台。这些材料可以制成分析性能卓越的生物传感器, 可将高灵敏度、低检测限, 低工作电位和长稳定性等优点集于一身。

采用以金属纳米粒子和金属纳米线修饰的石墨烯可以使葡萄糖的直接电化学检测或无酶传感具有可行性, 并且可以在低外加电位下工作。特别需要提及的是, 石墨烯常有外露的类-棱晶面, 故在脱氧核糖核酸碱基(DNA bases)的催化氧化方面具有优于其他电极材料的若干特点, 这在第 10 章中已经做出描述。这些优势也常用来证明石墨烯如何可以作为生物相容性衬底(或底物), 以促进细胞的粘附与生长并最终形成细胞检测的基础。

第 11 章介绍了已经得到实际采纳的一些石墨烯应用技术或方法, 主要是用于改进以石墨烯纳米材料制成的微型化电化学生物传感器的性能, 这类传感器能够结合各种各样的酶。通过这些方法可以利用石墨烯作为许多设备中的换能器, 如生物-场-效应晶体管、电阻抗生物传感器、电化学发光生物传感器和荧光生物传感器, 以及生物分子标签等。不仅如此, 石墨烯-纳米结构化生物传感器还展现了广泛的适用性, 如环境监测(特别是有毒气体和重金属离子监测)与有机污染物检测等。

编者

Ashutosh Tiwari 博士、理学博士

Mikael Syvajarvi 博士

于林雪平大学

2015 年 2 月

前 言

石墨烯是一种二维(2D)密堆积的单层碳原子,具有类蜂巢状晶体结构。可以将石墨烯视为三维(3D)石墨、准一维(1D)碳纳米管和准零维(0D)富勒烯的结构单元。石墨烯也是一种在价带与导带(零带隙半导体)之间存在微小重叠的半金属。直至2004年,人们才知道以独立形态存在的石墨烯。在那之前,人们的认知里只有一维或零维的存在形式,或许有些人还知道三维结构的石墨,这是由石墨烯片组成的材料,具有晶面内的强键合与片层之间弱如范德华力的耦合。此外,人们也曾推测,一个单独的二维石墨烯片在热力学上是不稳定的。只是到了2004年,来自曼彻斯特的研究者康斯坦丁·诺沃肖洛夫和安德烈·海姆才证明,确实有可能实现稳定的单层和少层石墨烯片。正因为二维石墨烯材料的这一开创性实验,这两位学者荣获了2010年的诺贝尔物理学奖。利用黏胶带巧妙地解理石墨样品,两位学者首次得到了真正的石墨烯。

直接观察成功分离出来的石墨烯单层已经激发了人们与日俱增的巨大兴趣。短短几年的时间里,就聚集起为数众多的科技界人士积极投身于这种奇妙材料的研究,孜孜不倦地探索其不凡性质。仅在2010年,已经有大约3500篇与石墨烯相关的科学论文公开发表,呈现出可喜的百家争鸣之势。鉴于石墨烯在磁场与低温下的特殊电子行为,自然引起了介观物理学家的的好奇心。放眼科技前沿,当今的科学活动中有很大一部分内容涉及到石墨烯的探索项目,重点是研究和按需调制这种材料所呈现的从宏观到分子尺度的传输特性。材料科学家们已经捷足先登,迅速抓住了利用石墨烯某些有益性质的机会,而且正在探索将石墨烯掺入实用器件与材料的多种方式。

由于石墨烯表现出交叉于狄拉克点的线性能量-动量色散关系,因而在未来电子学技术以及基础物理应用方面具有无限且巨大的发展潜力。石墨烯确实有诸多极不寻常的性质,其中两项最为引人注目,其一是绝对二维性(平面状态),其二则是如同狄拉克粒子的电荷载流子行为,这种行为遵循狄拉克方程而不是通常的薛定谔方程。由此产生

的结果是，固体物理学领域内的许多著名效应或许都需要做出一定程度的适当修正。

石墨烯的超常电子特性(例如高载流子迁移率)以及透明性使其成为极受青睐的候选材料，有望进入多种应用领域，如电子学、光电子学与传感器制造等，而且，当电子受限于(石墨烯)二维空间时的行为方式也成为基础研究的重点。与此同时，石墨烯的轻质、高机械强度与高电导率也特别适合制备复合材料和轻质高分子材料。

石墨烯可以由多种不同工艺制备，从剥离到化学合成与 SiC 热分解等，不一而足，也可以探索固相、液相与气相等不同方式。晶体石墨烯是迄今为止最薄的一种多用途材料，可以期待其目不暇接的成功应用将有益于人类的未来发展。为解决当今面临的健康、节能与生态等重大课题，石墨烯材料及其在诸多领域的广泛应用必将会做出积极贡献。最后，需要指出的是，石墨烯的应用要强调针对性，力求因需开发，材尽其用。在本书中，读者将有机会浏览采自诸多领域的前沿知识，并从中寻找出各自所需的有用信息。

Rositsa Yakimova

林雪平，瑞典

2014 年 11 月 27 日

Rositsa Yakimova 是一名成就卓著的材料科学教授，供职于林雪平大学。在半导体晶体与纳米结构材料生长领域，她是一位国际公认的知名学者。自 1993 年以来，她为开发碳化硅(SiC)的升华生长工艺做出了重大贡献。Rositsa Yakimova 教授于近期的主要工作是研究由碳化硅制备石墨烯的技术。她率先发明了一种新方法，可以在碳化硅上制造出均匀外延生长的大面积石墨烯，自 2008 年以来，她一直在林雪平大学领导自碳化硅制备石墨烯的研究课题。

目 录

上篇 石墨烯与石墨烯基纳米复合材料基础

第 1 章 石墨烯与相关二维材料	(3)
1.1 前言	(3)
1.2 以改良版 Hummers 法制备氧化石墨烯	(5)
1.3 氧化石墨烯在有机溶剂中的分散	(5)
1.4 类纸状氧化石墨烯	(6)
1.5 氧化石墨烯与石墨烯的薄膜	(6)
1.6 氧化石墨烯纳米复合材料	(7)
1.7 石墨烯基材料	(7)
1.8 其他二维材料	(9)
1.9 结论	(17)
参考文献	(18)
第 2 章 石墨烯表面功能化	(21)
2.1 前言	(21)
2.2 石墨烯的非共价功能化	(22)
2.3 石墨烯的共价功能化	(28)
2.4 石墨烯-纳米粒子	(39)
2.5 结论	(45)
参考文献	(45)
第 3 章 功能性三维石墨烯网络的架构与应用	(52)
3.1 前言	(52)
3.2 应用	(63)
3.3 总结、结论与展望	(71)
缩写	(71)
参考文献	(72)
第 4 章 共价石墨烯-聚合物纳米复合材料	(78)
4.1 前言	(78)
4.2 石墨烯在聚合物补强中的性能	(79)

4.3	石墨烯与类石墨烯材料	(79)
4.4	生产方法	(81)
4.5	石墨烯化学	(84)
4.6	传统石墨烯-基聚合物纳米复合材料	(84)
4.7	共价石墨烯-聚合物纳米复合材料	(87)
4.8	“接枝-于”方法	(89)
4.9	“接枝-到”方法	(99)
4.10	结论	(111)
	致谢	(112)
	参考文献	(112)

下篇 石墨烯在能量、健康、环境与 传感器领域的新兴应用

第 5 章	石墨烯纳米片补强的镁基复合材料	(123)
5.1	前言	(123)
5.2	石墨烯纳米片对纯镁机械性能的影响	(126)
5.3	石墨烯纳米片(GNP _s)和多壁碳纳米管(MWCNT _s)对纯镁机械性能的 协同效应	(131)
5.4	加入石墨烯纳米片(GNP _s)对镁-钛合金强度与塑性的影响	(141)
5.5	石墨烯纳米片对 Mg-1%Al-1%Sn 合金抗拉性能的影响	(145)
	致谢	(149)
	参考文献	(149)
第 6 章	储能用石墨烯及其衍生物	(154)
6.1	前言	(154)
6.2	锂电池中的石墨烯	(155)
6.3	超级电容器中的石墨烯	(171)
6.4	总结	(175)
	参考文献	(175)
第 7 章	石墨烯-聚吡咯纳米复合材料: 高性能超级电容器的理想电活性 材料	(183)
7.1	前言	(183)
7.2	可再生能源	(184)
7.3	能量存储的重要性	(185)
7.4	超级电容器	(185)
7.5	超级电容的原理与操作	(186)

7.6	超级电容器的电极材料	(187)
7.7	石墨烯-基超级电容器及其局限性	(188)
7.8	石墨烯-聚合物-复合材料-基超级电容器	(188)
7.9	石墨烯-聚吡咯纳米复合材料基超级电容器	(189)
7.10	制造超级电容器用石墨烯-聚吡咯纳米复合材料	(189)
7.11	石墨烯-聚吡咯纳米复合材料-基超级电容器的性能	(193)
7.12	总结与展望	(195)
	参考文献	(196)
第8章 由疏水 ZnO 固定的石墨烯纳米复合材料提高短路电流密度的		
	本体异质结太阳能电池	(198)
8.1	前言	(199)
8.2	OPV 的经济预期	(201)
8.3	器件架构	(204)
8.4	工作原理	(205)
8.5	合成疏水纳米材料的实验步骤	(207)
8.6	合成的 ZnO 纳米粒子与 ZnO 修饰的石墨烯复合材料的表征	(210)
8.7	混合型太阳能电池的制造与表征	(216)
8.8	结论	(221)
	致谢	(221)
	参考文献	(221)
第9章 用于能量存储与生物传感的三维石墨烯双金属纳米催化剂		
	泡沫	(225)
9.1	背景与前言	(225)
9.2	制备与表征用于 H_2O_2 基电化学生物传感器的三维石墨烯泡沫负载的铂-钉双金属纳米催化剂	(235)
9.3	用于直接甲醇与直接乙醇燃料电池的三维石墨烯泡沫负载的铂-钉双金属纳米催化剂	(248)
9.4	结论	(256)
	致谢	(257)
	参考文献	(257)
第10章 采用石墨烯和石墨烯-基纳米复合材料的电化学传感与生物		
	传感平台	(262)
10.1	前言	(262)
10.2	石墨烯及其衍生物的制造	(264)

10.3	石墨烯及其衍生物的性质.....	(267)
10.4	石墨烯的电化学.....	(269)
10.5	石墨烯与石墨基纳米复合材料作为电极材料.....	(271)
10.6	电化学传感/生物传感	(271)
10.7	挑战与未来趋势.....	(280)
	参考文献	(283)
第 11 章	石墨烯电极在健康与环境监测中的应用	(293)
11.1	基于纳米结构材料的生物传感器.....	(293)
11.2	电化学(生物)传感器制造中采用的石墨烯纳米材料	(294)
11.3	健康监测适用的微型化石墨烯纳米结构生物传感器.....	(296)
11.4	环境监测中的微型化石墨烯纳米结构生物传感器.....	(305)
11.5	结论与展望.....	(311)
	致谢	(313)
	参考文献	(313)



上篇

**石墨烯与石墨烯基纳米
复合材料基础**

