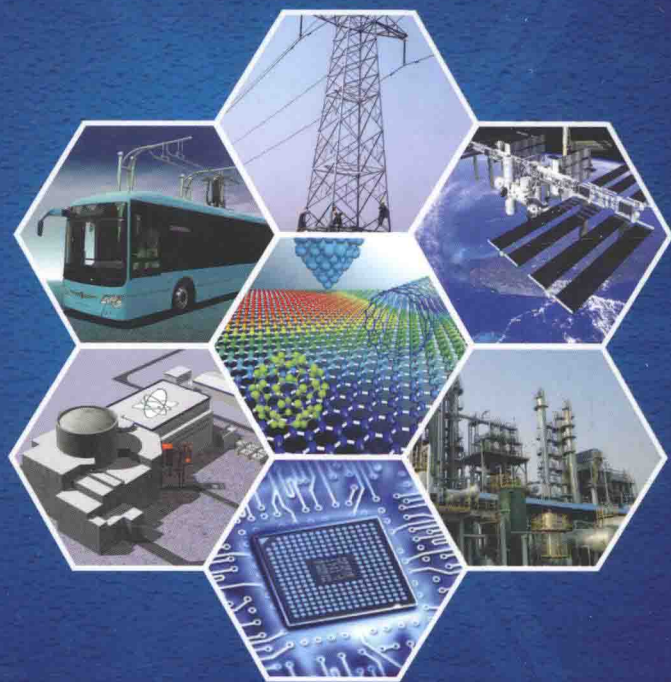


先进碳材料科学与 功能应用技术

《先进碳材料科学与功能应用技术》编委会



科学出版社

中国科学院宁波工业技术研究院(筹)科技协同创新丛书

先进碳材料科学与 功能应用技术

《先进碳材料科学与功能应用技术》编委会

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书介绍了低维碳材料(碳量子点、石墨烯、石墨炔)、碳基薄膜材料、人造单晶金刚石等先进碳基材料独特的物理/化学特性、制备技术、表征方法和性能优化工艺;系统阐述了这些先进碳材料在化学与医学传感器、生物质催化、功能化涂层、锂离子电池、超级电容器以及热电材料等领域的应用技术与科学原理,并介绍了相关领域国内外的最新研究进展以及产业化的前景展望。

本书涉及的先进碳材料类型多、应用广,适合碳材料科学与技术领域的研究人员、工程师及相关专业人员阅读,可以向读者提供广泛的知识交叉和技术交叉信息,启发和促进各自专业知识学习和技术研发。

图书在版编目(CIP)数据

先进碳材料科学与功能应用技术/《先进碳材料科学与功能应用技术》编委会. —北京:科学出版社,2016

(中国科学院宁波工业技术研究院(筹)科技协同创新丛书)

ISBN 978-7-03-049948-6

I. ①先… II. ①先… III. ①碳-材料科学-研究 IV. ①TB321

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 225729 号

责任编辑:裴 育 陈 婕 罗 娟 / 责任校对:桂伟利

责任印制:张 倩 / 封面设计:蓝正设计

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016 年 9 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2016 年 9 月第一次印刷 印张:30 1/4

字数:590 000

定价:180.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

中国科学院宁波工业技术研究院(筹)

科技协同创新丛书

主 编: 崔 平

执行主编: 何天白

编 委: 朱 锦 杨桂林 陈 亮

《先进碳材料科学与功能应用技术》编委会

主 编: 江 南

副 主 编: 王立平 刘兆平 刘国强 陈 涛

余海斌 张 建 林恒伟 林正得

周旭峰 都时禹 黄爱生 蒲吉斌

编 委: 王宇辉 邓 伟 白 华 冯 博

吕继磊 吕彬彬 刘 鹏 应华根

张业新 张佳玮 张 凌 张 磊

何 森 罗 侃 郑 超 谈小建

秦志鸿 顾 林 徐静涛 曹海亮

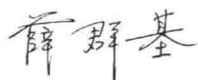
裴晓英 戴 丹 戴 雷

序 言

先进碳材料的前沿研究和产业化能力是国家综合国力的体现之一,是提升国家整体科研基础与经济实力的一个重要方向。传统碳材料,如石墨、金刚石、活性炭、碳纤维已经广泛运用于石油化工、航天航空、汽车交通和节能环保等领域。近 20 年来,又先后发展出多种新型碳材料,如富勒烯、碳纳米管、石墨烯、气相合成单晶金刚石以及功能性碳基薄膜等,这些碳材料具有一系列新颖的物理和化学特性,不仅革新了人们对于材料科学的基础认知,还具有广阔的应用前景,对于促进相关产业的升级、经济发展和安全建设有着举足轻重的作用。先进碳材料对于科学进步的价值不言而喻,富勒烯的三位发现者 R. F. Curl、H. W. Kroto、R. E. Smalley 曾获得 1996 年诺贝尔化学奖,而富勒烯又启发了碳纳米管的研究热潮,15 年后,首先分离出单原子层碳材料——石墨烯的科学家 A. K. Geim 和 K. S. Novoselov 也被授予了 2010 年诺贝尔物理学奖。随着先进碳材料近年来的迅猛发展,其相关应用已经涵盖了新能源、生物医药、传感器、化工催化、海洋装备、高功能涂层、航天航空等高新技术领域。先进碳材料已经成为一种具有重要战略意义的材料,世界各国不约而同地投入了大量资源进行技术开发与专利布局。我国对于先进碳材料的发展也一直保持重点关注,并于 2011 年起将其列入了新材料产业“十二五”发展规划和国家重点基础研究发展计划(973 计划),又于 2016 年列入了新材料产业“十三五”发展规划和国家重点研发计划。

中国科学院宁波材料技术与工程研究所自成立以来始终秉持“料要成材、材要成器、器要好用”这一材料研发理念,在开展学科前沿研究的同时,力求打通产业化关键环节,实现科技成果转化产品的全链条、一体化的创新过程。在中国科学院、浙江省政府和宁波市政府的支持下,布局了新材料、新能源、先进制造和生物学工程四大领域。与此同时,中国科学院宁波材料技术与工程研究所把普及材料科学专业知识和介绍国内外材料领域最新进展,定位为自身的重要责任和义务。《先进碳材料科学与功能应用技术》一书,作为纪念中国科学院宁波材料技术与工程研究所建所 10 周年系列材料科学丛书的一部,集成了该所众多科研人员在先进碳材料各分支方向多年的研究成果及对国际前沿研究的解析与展望等重要信息,

相信该书对于从事相关材料研发的科研工作者、工程技术人员及对先进碳材料科学和技术有兴趣的高等院校师生有较重要的参考价值。

Handwritten signature of Xie Qunji in black ink.

中国工程院院士

2016年7月

前 言

筹建中的中国科学院宁波工业技术研究院,自 2004 年建设中国科学院宁波材料技术与工程研究所以来,坚持秉承全球人才本土创新、全球技术本土集成的办所理念。在本书涉及的功能碳材料研究中,聚集了以六位中央组织部“千人计划”入选者为代表的科研队伍,依靠各自专业知识开展合作,将功能碳材料科学、制备技术和应用技术结合起来,有力促进了先进功能碳材料的科学探索和技术进步。本书与科技协同创新丛中已出版的《碳纤维复合材料轻量化技术》一书,全面呈现了中国科学院宁波材料技术与工程研究所(宁波工业技术研究院)开展以碳材料作为功能材料和结构材料研究的系统工作。

本书分为碳材料理论研究、石墨烯材料、碳基纳米功能材料、碳基功能薄膜材料和四面体结构碳材料等 5 个部分,共 12 章。其中,都时禹、林正得、周旭峰、余海斌、刘兆平、蒲吉斌、张建、刘国强、林恒伟、黄爱生、陈涛和江南分别负责各章的撰写,陈亮审阅第 1、7、8 和 10 章,秦禄昌审阅第 2~6 章,张建审阅其余各章,都时禹和张建负责全书统稿,应华根参与全书编辑。

感谢各级各类人才政策的支持,如中央组织部“千人计划”、科技部青年创新领军人才计划、浙江省“千人计划”、宁波市“3315 人才计划”、中国科学院“百人计划”、宁波工业技术研究院“人才引进行动”计划等。

感谢各级各类科研计划的支持,如科技部重大研发计划;国家自然科学基金重点项目、优秀青年科学基金项目、面上项目和青年科学基金项目;浙江省杰出青年科学基金项目和自然科学基金面上项目;宁波市科技创新团队计划、重大科技专项和国际合作项目;中国科学院知识创新工程重要方向性项目、重点部署项目、对外合作重点项目和创新交叉团队计划;宁波工业技术研究院院长基金等。

感谢宁波市启动重大科技专项“石墨烯产业化应用开发”实施方案。该专项拓展了石墨烯技术的研发,加速了石墨烯材料的产业化转移,促进了石墨烯产品的市场化应用。

作为宁波工业技术研究院科技协同创新工作的一部分,感谢国内外各地各类产学研用机构及同行的交流、支持和合作。感谢美国布鲁克海文国家实验室朱溢眉研究员对开展石墨烯在膜分离与热电转换等方面的研究建议与指导。感谢宁波工业技术研究院陈亮研究员为协调开展这些工作的付出和审阅书稿。感谢美国北

卡罗莱纳州立大学教堂山分校教授、宁波工业技术研究院客聘研究员秦禄昌审阅书稿。

希望本书的出版能深化功能碳材料的知识创新、促进功能碳材料的应用。希望在宁波工业技术研究院颇具特色的科研环境和人文环境下出版的本书,对读者能有所裨益。

目 录

序言

前言

第 1 章 低维纳米碳材料的理论研究	1
1.1 引言	1
1.2 纳米碳材料理论研究基本方法简介	1
1.2.1 量子化学计算方法	1
1.2.2 分子动力学仿真	3
1.2.3 蒙特卡罗模拟	7
1.3 低维纳米碳材料的理论研究现状	10
1.3.1 石墨烯材料电子结构和重要性质的理论预测	10
1.3.2 功能化石墨烯重要化学反应机理的理论计算	12
1.3.3 富勒烯的电子结构和化学反应动力学研究	20
1.3.4 石墨烷的理论发现和近期研究进展	22
1.3.5 石墨炔材料理论研究的回顾和展望	24
1.4 低维纳米碳材料在镧锕系元素分离中的应用和理论研究进展	26
1.4.1 乏核燃料的镧锕系元素分离在核工业中的重要意义	26
1.4.2 氧化石墨烯吸附镧锕系元素的基本原理	27
1.4.3 氧化石墨烯末端官能团对镧锕系元素分离效率的影响	29
1.4.4 纳米碳材料吸附镧锕系元素离子的热力学和动力学理论	29
1.4.5 镧系元素重要离子的量子化学处理方法	31
1.4.6 次镧系元素水溶性离子与纳米碳材料相互作用的理论研究现状	32
1.5 本章小结	34
参考文献	34
第 2 章 化学气相沉积法生长石墨烯薄膜与应用	41
2.1 引言	41
2.2 化学气相沉积法生长石墨烯及其特性	41
2.2.1 化学气相沉积法生长石墨烯	41
2.2.2 CVD 法制备石墨烯的生长机制	43
2.2.3 CVD 法制备石墨烯的转移工艺	46
2.2.4 CVD 法制备石墨烯的掺杂方法	48

2.2.5 石墨烯的检测和分析方法	50
2.3 化学气相沉积石墨烯薄膜的应用	57
2.3.1 基于 CVD 石墨烯的生物传感器——以 DNA 传感为例	57
2.3.2 CVD 石墨烯场效晶体管的应用	60
2.3.3 CVD 石墨烯用于透明导电薄膜	62
2.3.4 CVD 石墨烯用于电催化多孔电极材料	66
2.3.5 CVD 石墨烯的导热应用	67
2.3.6 CVD 石墨烯的未来应用展望	68
2.4 本章小结	70
参考文献	70
第 3 章 石墨烯化学剥离制备技术	78
3.1 引言	78
3.2 石墨烯化学剥离制备技术背景	78
3.3 石墨烯化学剥离制备技术进展	79
3.3.1 化学剥离方法简介	79
3.3.2 石墨氧化还原法制备石墨烯	80
3.3.3 石墨及石墨层间化合物剥离制备技术	91
3.3.4 石墨烯的表面化学结构与性质	96
3.3.5 化学剥离石墨烯规模化制备技术进展	103
3.4 本章小结	109
参考文献	110
第 4 章 石墨烯的分散与应用	116
4.1 引言	116
4.1.1 石墨烯分散的意义	116
4.1.2 石墨烯分散要解决的基本问题	116
4.2 石墨烯的物理分散	119
4.2.1 石墨烯在溶剂中直接分散-石墨烯在溶剂中直接剥离分散	119
4.2.2 石墨烯在溶剂中直接分散-rGO 在溶剂中的分散	122
4.2.3 表面活性剂分散石墨烯	122
4.2.4 表面活性剂分散还原氧化石墨烯	123
4.2.5 高分子分散剂	123
4.2.6 聚合包覆	124
4.2.7 $\pi\pi$ 耦合的分散方法	126
4.3 化学修饰分散	133
4.3.1 GO 分散后还原	133

4.3.2 GO接枝后还原	134
4.3.3 还原石墨烯接枝	135
4.3.4 石墨烯接枝	139
4.3.5 化学与物理分散之比较	142
4.4 石墨烯的分散及在重防腐涂料应用	142
4.4.1 石墨烯的高效分散	142
4.4.2 石墨烯重防腐涂料	143
4.5 本章小结	145
参考文献	145
第5章 石墨烯储能技术及应用	153
5.1 引言	153
5.2 石墨烯在锂离子电池中的应用	153
5.2.1 锂离子电池简介	153
5.2.2 石墨烯电极材料	155
5.2.3 石墨烯基复合电极材料	158
5.2.4 石墨烯在柔性锂离子电池中的应用	167
5.3 石墨烯在超级电容器中的应用	170
5.3.1 超级电容器简介	170
5.3.2 石墨烯基双电层电容器	171
5.3.3 基于石墨烯的赝电容电极材料	178
5.3.4 基于石墨烯的混合电容器	182
5.4 石墨烯在新概念电池中的应用	184
5.4.1 简介	184
5.4.2 石墨烯在锂硫电池中的应用	185
5.4.3 石墨烯在锂空气电池中的应用	192
5.5 本章小结	197
参考文献	197
第6章 石墨烯基复合润滑材料	206
6.1 引言	206
6.2 石墨烯的纳米摩擦学性能	206
6.2.1 石墨烯的摩擦学性能	206
6.2.2 改性石墨烯的纳米摩擦学性能	216
6.2.3 环境对石墨烯纳米摩擦性能的影响	217
6.3 石墨烯纳米润滑薄膜	217
6.3.1 石墨烯纳米润滑薄膜的摩擦学性能	217

6.3.2 石墨烯基自组装润滑薄膜	219
6.3.3 石墨烯基纳米复合润滑薄膜	221
6.4 石墨烯润滑添加剂	225
6.4.1 油润滑添加剂	226
6.4.2 水润滑添加剂	227
6.4.3 其他介质添加剂	228
6.5 石墨烯润滑填料	233
6.5.1 聚合物复合材料填料	233
6.5.2 无机复合材料填料	236
6.6 本章小结	237
参考文献	238
第7章 碳基催化材料及生物质转化应用	244
7.1 引言	244
7.2 纳米碳催化发展历史	245
7.3 纳米碳材料的功能化改性	245
7.3.1 羧基化改性方法	245
7.3.2 磺酸基改性方法	247
7.3.3 碱性改性方法	248
7.4 纳米碳催化反应	250
7.4.1 烷烃氧化脱氢反应	250
7.4.2 液相氧化反应	254
7.4.3 电化学氧还原反应	256
7.5 纳米碳的酸碱催化	259
7.5.1 酸催化	259
7.5.2 碱催化	261
7.6 功能化纳米碳在生物质转化中的应用	264
7.6.1 生物质转化的传统催化技术	264
7.6.2 酯化和酯交换反应	265
7.6.3 纤维素糖化和糖转化反应	266
7.7 本章小结	269
参考文献	269
第8章 碳基热电材料	277
8.1 引言	277
8.2 碳基热电材料简介	277
8.2.1 热电材料发展历史	277

8.2.2 热电材料的研究方法	278
8.2.3 碳基热电材料研究进展	282
8.3 一维碳基热电材料研究	284
8.3.1 超小直径碳纳米管的热电性能	284
8.3.2 一系列锯齿形和手性碳纳米管的热电性能	287
8.3.3 碳纳米线的热电性能	292
8.3.4 碳纳米网络结构的热电性能	296
8.4 二维碳基热电材料研究	301
8.4.1 石墨烯复合材料的热电性能	301
8.4.2 石墨烯、石墨炔的热电性能	302
8.5 本章小结	311
参考文献	311
第9章 碳基荧光材料	316
9.1 引言	316
9.2 碳基荧光材料的制备与主要特点	316
9.2.1 制备方法	317
9.2.2 主要特点	320
9.2.3 发光性能调控	324
9.2.4 发光机理	325
9.3 碳基荧光材料的应用	327
9.3.1 化学与生物传感	327
9.3.2 生物成像与医学诊疗	330
9.3.3 光电子器件	333
9.4 本章小结	335
参考文献	336
第10章 碳基膜分离材料的设计、制备和应用	345
10.1 引言	345
10.1.1 碳基膜材料简介	346
10.1.2 碳基膜材料的发展	347
10.2 碳膜的研究进展	347
10.2.1 碳膜简介	347
10.2.2 碳膜的发展	348
10.2.3 碳膜的制备	348
10.2.4 碳膜的表征	353
10.3 氧化石墨烯膜的研究进展	354

10.3.1 氧化石墨烯简介	354
10.3.2 氧化石墨烯的制备方法	355
10.3.3 氧化石墨烯制品结构及制备方法	356
10.3.4 氧化石墨烯膜的表征	363
10.3.5 金属有机框架与氧化石墨烯复合膜	364
10.3.6 聚合物与氧化石墨烯复合膜	366
10.4 碳基膜材料的应用	368
10.4.1 碳基膜材料在气体分离中的应用	368
10.4.2 碳基膜材料在海水淡化中的应用	372
10.4.3 碳基膜材料在醇/水分离中的应用	376
10.5 本章小结	377
参考文献	378
第 11 章 碳基材料的高分子功能化	384
11.1 引言	384
11.2 碳基材料的表面高分子功能化	384
11.2.1 碳基材料表面高分子功能化技术	384
11.2.2 刺激响应型高分子功能化的碳基材料	391
11.3 高分子功能化碳基复合材料的应用	393
11.3.1 高分子功能化碳基材料在聚合物加工中的应用	393
11.3.2 高分子功能化碳基材料在生物医用中的应用	396
11.3.3 高分子功能化碳基材料在传感检测中的应用	397
11.4 二维碳基薄膜材料	400
11.4.1 碳基薄膜材料的制备	400
11.4.2 碳基薄膜材料的应用	403
11.5 本章小结	407
参考文献	407
第 12 章 多尺度人造金刚石	420
12.1 引言	420
12.2 CVD 单晶金刚石的合成与工业化应用	421
12.2.1 化学气相沉积单晶金刚石的意义	421
12.2.2 大块单晶金刚石的批量制备及研究进展	425
12.2.3 单晶金刚石的工业化应用前景	428
12.3 超细纳米金刚石膜的制备与工业化应用	436
12.3.1 超细纳米金刚石生长机理	436
12.3.2 大面积 UNCD 的制备及研究进展	438

12.3.3 超细纳米晶金刚石的工业化应用前景	445
12.4 金刚石粉体表面功能处理及其工业化应用.....	448
12.4.1 高温高压合成金刚石的发展现状	448
12.4.2 金刚石粉体表面功能化研究进展	451
12.4.3 功能化金刚石粉体的工业化应用	458
12.5 本章小结.....	461
参考文献.....	461

第 1 章 低维纳米碳材料的理论研究

1.1 引言

纳米材料被誉为 21 世纪最有前途的新型材料,许多材料达到纳米量级的尺度时,会产生许多意想不到的、奇特的光、电、磁、热、力和化学性质。低维纳米材料是近年来纳米科技中的一个研究热点,包括富勒烯、石墨烯在内的低维纳米碳材料以及衍生出来的如纳米线(带)、纳米薄膜材料,它们在信息、生物、能源、环境、航空航天等高科技领域显示出巨大的应用前景。为探索低维纳米碳材料新的结构、物理化学性质,人们对这一体系进行了大量的基础和应用研究。随着计算机的蓬勃发展和理论方法的逐步完善,计算模拟逐渐成为科学研究的一个重要手段。与实验相辅相成,共同推动着科技的进步。计算模拟对于实验现象的微观解释,以及在极端条件下对材料物性的预测等方面发挥着重要作用,在物理、化学、生物等多个学科领域得到广泛运用。采用理论计算模拟方法来系统地研究低维材料是目前材料研究的一个方向,能够有效预测相关体系材料的实际性能,节省实验时间。

从尺度上划分,计算模拟可以分为分子模拟和量子化学计算。分子模拟泛指研究分子及分子体系性质的方法,研究的体系相对较大,多处于介观领域。常见的分子模拟方法有基于牛顿力学的分子动力学方法以及基于统计力学的蒙特卡罗方法,对应的分子模拟计算软件有 LAMMPS^[1]等。

1.2 纳米碳材料理论研究基本方法简介

1.2.1 量子化学计算方法

量子化学计算是从量子力学理论出发,研究原子和分子的基态、激发态以及化学反应过程等科学问题。根据近似程度,量子化学计算可细分为从头算方法和半经验方法。从头算方法不依赖于经验参数,描述体系的微观结构和性能,具备较高的准确度,受到众多科研工作者的青睐。其缺点是计算量较大,描述的体系尺度有限。基于现代的计算机能力,从头算方法可研究的体系原子数目至多不过几百个原子。从头算软件种类繁多,呈百家争鸣之态,常用的软件有 VASP^[2]、SIESTA^[3,4]、Quantum ESPRESSO^[5]等。半经验的方法从量子力学出发,为了减少计算量而采用一些实验或从头算方法得到经验参数,其可靠度较从头算方法相对较低,但其研究体系的原子数目可达到 10^4 量级,可用来研究结构较为复杂的体系,

常用的半经验计算软件有 DFTB+[6]等。

因计算机能力的日益强大,可靠性高的从头算方法获得越来越多的关注。下面就针对从头算方法进行较为详细的介绍。根据求解变量的不同,从头算方法可分为波函数方法和密度泛函方法。波函数方法求解的变量是体系的空间波函数,如广为人知的 Hartree-Fock[7]方法。对于一个包含 N 个粒子的体系,其自由度为 $3N$ 。密度泛函方法相对于波函数方法起源较晚,首次由 Kohn 于 1964 年提出[8]。其求解变量为体系的电子密度。因电子密度只是空间坐标的函数,相对于波函数方法,密度泛函将 $3N$ 维波函数问题转化为三维的粒子密度问题,计算量大大降低,因此密度泛函方法逐渐成为目前从头算方法中的主流,Kohn 本人也因密度泛函理论的成功而获得了 1998 年的诺贝尔化学奖。基于量子力学的从头算方法,其求解问题的关键是确定薛定谔方程 $H\Psi=E\Psi$ 中体系的哈密顿量。对于一个多粒子体系,在非相对论近似下,其哈密顿量 H 可以写为

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \left(\sum_i \frac{\nabla_i^2}{M_i} + \sum_i \frac{\nabla_i^2}{m} \right) + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \left(\sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} + \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \right) \quad (1-1)$$

其中, i, j 表示电子的相关物理量; I, J 表示原子核的相关物理量。式(1-1)右边第一项表示体系总的动能项;第二项为体系势能项,包括原子核与原子核、电子与电子以及原子核与电子间的库仑势。考虑到原子核中一个质子的质量是电子的 1836 倍,故电子的运动弛豫时间远小于原子核的弛豫时间,从而可将电子和原子核的哈密顿量分立求解。这也就是著名的绝热近似。分立求解的电子哈密顿量可以写为

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{m} + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \left(\sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \right) \quad (1-2)$$

其中,电子和原子核的库仑势 $\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|}$ 被当做外势 V_{ext} 处理,哈密顿量可简写为 $H = T + U + V_{\text{ext}}$,三个字母分别对应电子动能项、电子与电子相互作用势以及外势。真实的体系可看成多电子和原子实的体系,经过绝热近似后,对体系的求解转变为求解多电子体系。然而,在具体的计算过程中,多电子体系的准确求解依然很困难,故科研工作者又不得不引入一个新的近似——单电子近似。其主要思想是将多电子体系中一个电子受到的作用近似为其他电子、离子实以及交换关联势所构成平均场的作用,然后求解单电子在等效平均场中的运动方程。绝热近似和单电子近似是量子化学计算的基础。

密度泛函理论[8-10] 因其求解的变量是体系的空间电子密度,所以其计算的首要步骤是构造初始的电子态密度。根据电子波函数和密度的关系,初始电子态密度