



纳米科学与技术

石墨烯

新型二维碳纳米材料

陈永胜 黄毅 等 编著



科学出版社



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

纳米科学与技术

石墨烯——新型二维碳纳米材料

陈永胜 黄毅等



科学出版社

北京

内 容 简 介

石墨烯是近年来学术界公认的最热门的研究领域之一,对石墨烯的研究带动了新工艺、新方法和新技术等领域的全面发展,并对科学技术和社会发展产生了革命性的影响。本书以南开大学纳米科学与技术中心石墨烯研究团队多年的科研成果为基础,汇集了国内外石墨烯领域的最新进展,以专业的视角和通俗易懂的语言,全面系统地对石墨烯研究的重要成果进行了归纳和总结。内容主要包括:石墨烯的发现、结构、性质及表征方法;石墨烯的制备方法;石墨烯在微电子、光电材料、新能源器件、多功能复合材料、生物医用材料及催化、传感等领域的研究和应用等。

本书不仅可以作为新材料、新能源和纳米科技领域本科生、研究生的入门教程以及相关研究人员的专业参考书,也适合对石墨烯等新型纳米材料感兴趣的非专业读者阅读。

图书在版编目(CIP)数据

纳米科学与技术 / 白春礼总主编. —北京: 科学出版社, 2014

国家出版基金项目

ISBN 978-7-03-042826-4

I. ①纳… II. ①白… III. ①纳米技术 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 299072 号

责任编辑: 张淑晓 张 星 / 责任校对: 刘亚琦

责任印制: 钱玉芬 / 封面设计: 陈 敬

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>

北京厚诚则铭印刷科技有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015 年 1 月 第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2015 年 1 月 第 一 次 印 刷 印张: 23 1/4

字数: 450 000

定 价: 12 000.00 元 (全 80 册)

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

《纳米科学与技术》丛书编委会

顾 问 韩启德 师昌绪 严东生 张存浩

主 编 白春礼

常务副主编 侯建国

副主编 朱道本 解思深 范守善 林 鹏

编 委 (按姓氏汉语拼音排序)

陈小明 封松林 傅小锋 顾 宁 汲培文 李述汤

李亚栋 梁 伟 梁文平 刘 明 卢秉恒 强伯勤

任咏华 万立骏 王 琛 王中林 薛其坤 薛增泉

姚建年 张先恩 张幼怡 赵宇亮 郑厚植 郑兰荪

周兆英 朱 星

《纳米科学与技术》丛书序

在新兴前沿领域的快速发展过程中,及时整理、归纳、出版前沿科学的系统性专著,一直是发达国家在国家层面上推动科学与技术发展的重要手段,是一个国家保持科学技术的领先权和引领作用的重要策略之一。

科学技术的发展和应用,离不开知识的传播:我们从事科学研究,得到了“数据”(论文),这只是“信息”。将相关的大量信息进行整理、分析,使之形成体系并付诸实践,才变成“知识”。信息和知识如果不能交流,就没有用处,所以需要“传播”(出版),这样才能被更多的人“应用”,被更有效地应用,被更准确地应用,知识才能产生更大的社会效益,国家才能在越来越高的水平上发展。所以,数据→信息→知识→传播→应用→效益→发展,这是科学技术推动社会发展的基本流程。其中,知识的传播,无疑具有桥梁的作用。

整个 20 世纪,我国在及时地编辑、归纳、出版各个领域的科学技术前沿的系列专著方面,已经大大地落后于科技发达国家,其中的原因有许多,我认为更主要的是缘于科学文化的习惯不同:中国科学家不习惯去花时间整理和梳理自己所从事的研究领域的知识,将其变成具有系统性的知识结构。所以,很多学科领域的第一本原创性“教科书”,大都来自欧美国家。当然,真正优秀的著作不仅需要花费时间和精力,更重要的是要有自己的学术思想以及对这个学科领域充分把握和高度概括的学术能力。

纳米科技已经成为 21 世纪前沿科学技术的代表领域之一,其对经济和社会发展所产生的潜在影响,已经成为全球关注的焦点。国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)会刊在 2006 年 12 月评论:“现在的发达国家如果不发展纳米科技,今后必将沦为第三世界发展中国家。”因此,世界各国,尤其是科技强国,都将发展纳米科技作为国家战略。

兴起于 20 世纪后期的纳米科技,给我国提供了与科技发达国家同步发展的良好机遇。目前,各国政府都在加大力度出版纳米科技领域的教材、专著及科普读物。在我国,纳米科技领域尚没有一套能够系统、科学地展现纳米科学技术各个方面前沿进展的系统性专著。因此,国家纳米科学中心与科学出版社共同发起并组织出版《纳米科学与技术》,力求体现本领域出版读物的科学性、准确性和系统性,全面科学地阐述纳米科学技术前沿、基础和应用。本套丛书的出版以高质量、科学性、准确性、系统性、实用性为目标,将涵盖纳米科学技术的所有领域,全面介绍国内外纳米科学技术发展的前沿知识;并长期组织专家撰写、编辑出版下去,为我国

纳米科技各个相关基础学科和技术领域的科技工作者和研究生、本科生等,提供一套重要的参考资料。

这是我们努力实践“科学发展观”思想的一次创新,也是一件利国利民、对国家科学技术发展具有重要意义的大事。感谢科学出版社给我们提供的这个平台,这不仅有助于我国在科研一线工作的高水平科学家逐渐增强归纳、整理和传播知识的主动性(这也是科学研究回馈和服务社会的重要内涵之一),而且有助于培养我国各个领域的人士对前沿科学技术发展的敏感性和兴趣爱好,从而为提高全民科学素养作出贡献。

我谨代表《纳米科学与技术》编委会,感谢为此付出辛勤劳动的作者、编委会委员和出版社的同仁们。

同时希望您,尊贵的读者,如获此书,开卷有益!



中国科学院院长

国家纳米科技指导协调委员会首席科学家

2011年3月于北京

前 言

纳米技术是 21 世纪的尖端技术,可以给众多领域带来开创性的技术革新。性能优良的纳米材料则是纳米科学研究和应用的基础,在众多的纳米材料中,新型碳纳米材料的研究和应用是近三十年来的研究重点和前沿,石墨烯(graphene)的发现则是这一领域的标志性成果。

2004 年,英国曼彻斯特大学的 Geim 和 Novoselov 教授等首次通过机械剥离获得了可以稳定存在的石墨烯。石墨烯由碳原子以 sp^2 杂化结构连成的单原子层所构成,其基本结构单元为有机材料中最稳定的苯六元环。石墨烯可以看作所有碳纳米材料的母体,其结构和性质与碳的其他同素异形体(富勒烯、碳纳米管和石墨等)有极大的相关性和延续性。石墨烯是目前最理想的二维纳米材料,其力学性质、电学性质及导热性能等都是已知材料中最好的。石墨烯的独特结构和众多优异性质决定了其在基础研究中具有深远的科学意义;更为重要的是,石墨烯很有可能在新材料、新能源、微电子、信息、医药及航空航天等多个领域获得重大的实际应用。因此,石墨烯的发现被授予了 2010 年诺贝尔物理学奖。

正是由于石墨烯是一种具有重要战略意义的新材料,世界各国纷纷投入大量的人力物力进行研究开发。我国政府和企业界也非常重视,不断加大支持力度,目前已有上百家科研机构和公司从事石墨烯材料及其相关产品的研发。从 2004 年 1 月至 2012 年 9 月,已发表石墨烯相关论文约 14 000 篇(来源于 Web of Knowledge 网站),近几年更是呈现爆发式的增长态势。正如 2010 年诺贝尔物理学奖颁奖说明指出的那样,石墨烯这种新型碳纳米材料正在引发一场全球性的技术革命。这场革命正在不断升温,并将持续发展,使该领域的新来者无法迅速对已有的成果有一个全面的了解,甚至长期从事该领域研究的人员也很难准确把握最新进展和重要成果。我们相信,本书能更好地帮助相关学科的研究人员和工程技术人员充分掌握和了解石墨烯领域的发展历史、总体状况和标志性成果。

作者所在的南开大学纳米科学与技术中心长期从事石墨烯、碳纳米管等新型碳纳米材料的研究及应用开发工作,积累了大量实验数据。过去 10 年内,已经在国内外高水平学术期刊发表 200 余篇论文,申请了 30 余项国际、国内专利,“碳纳米材料制备及其性质研究”获得了 2010 年天津市自然科学一等奖。作者以这些成果为基础,结合国内外石墨烯研究的最新进展,编写了本书,对石墨烯的制备、结构与性质及其在诸多领域的应用进行了系统梳理和总结,并进行了深入浅出的介绍。

全书共分 10 章,各章节之间的内容既联系紧密,又有各自的侧重点,读者可以

根据需要选择性阅读。第1章对碳纳米材料进行了总体介绍;第2章对石墨烯的发现、基本结构和性质进行了简介;第3章总结了石墨烯的制备方法;第4章介绍了石墨烯在微电子方面的研究及应用;第5章介绍了基于石墨烯的透明电极材料;第6章介绍了石墨烯在有机光电器件方面的研究及应用;第7章介绍了石墨烯在超级电容器方面的研究及应用;第8章介绍了石墨烯在多功能复合材料方面的研究及应用;第9章介绍了石墨烯在生物医学方面的研究及应用;第10章对石墨烯在催化、传感等其他方面的研究和应用进行了介绍。

具体分工如下:第1章和第2章由陈永胜和黄毅编写,第3章和第10章由马延凤编写,第4章由刘智波编写,第5章和第6章由万相见编写,第7章由黄毅、陈永胜和梁嘉杰编写,第8章由黄毅编写,第9章由杨晓英编写,全书由陈永胜和黄毅统筹、修改并审核。本书在编写过程中,得到了科学出版社编辑同志的大力支持。南开大学纳米科学与技术中心的全体师生对本书的顺利成稿给予了协助,张龙、张帆、杨希、吴英鹏、梁嘉杰、许艳菲、闫伟博、王燕、刘永胜等同学在本书的部分资料整理及素材提供方面作出了贡献,其他同学在文字校对等方面付出了辛勤的努力。本书基于作者近年来的研究成果,这些成果是在国家自然科学基金、“863”计划、“973”计划、科技部重大国际合作计划等项目和教育部、天津市及南开大学等单位的支持下完成的。为了全面、准确地反映石墨烯研究的现状,本书整理、归纳了国内外同行的优秀成果,并引用了大量的文献和专著。在此一并表示最诚挚的谢意!

需要指出的是,关于石墨烯的研究引发了一场新的知识风暴,已涉及材料、化学、物理、电子、信息及生物等诸多学科领域,相关的文献浩如烟海,尽管作者尽了最大努力,但限于水平和时间,书中可能有挂一漏万之处,敬请各位专家和读者批评指正。

作 者

2012年9月于南开园

目 录

《纳米科学与技术》丛书序

前言

第 1 章 碳纳米材料简介	1
1.1 碳元素	1
1.2 碳纳米材料	2
1.2.1 富勒烯	2
1.2.2 碳纳米管	3
1.2.3 石墨烯	4
参考文献	6
第 2 章 石墨烯的发现、基本结构和性质	7
2.1 石墨烯的发现和历史	7
2.2 石墨烯的基本结构和性质	8
2.2.1 石墨烯的电子性质和能带结构	9
2.2.2 电荷传输性质	10
2.2.3 石墨烯的光学性质	10
2.2.4 石墨烯的热导性质	10
2.2.5 石墨烯的力学性质	11
2.2.6 石墨烯的透气性	11
2.2.7 石墨烯的重要化学性质	11
2.3 石墨烯的合成制备方法	12
2.3.1 机械剥离法	12
2.3.2 外延生长法	13
2.3.3 化学气相沉积法	13
2.3.4 化学剥离法	13
2.3.5 化学合成法	14
2.4 石墨烯的检测和分析方法	14
2.4.1 光学显微镜	15
2.4.2 拉曼光谱	16
2.4.3 原子力显微镜和透射电子显微镜	16
2.4.4 X 射线衍射	16

2.5	石墨烯的重要应用前景	17
2.5.1	电子器件	17
2.5.2	透明(柔性)电极	18
2.5.3	超级电容器和锂电池材料	18
2.5.4	加强型复合材料	19
	参考文献	19
第3章	石墨烯的制备方法	21
3.1	机械剥离法	21
3.1.1	微机械剥离法	21
3.1.2	转移印刷法	23
3.1.3	液相超声剥离法	24
3.1.4	其他机械剥离法	25
3.2	SiC 外延生长法	26
3.3	化学气相沉积法	28
3.3.1	热 CVD 技术	31
3.3.2	等离子体增强 CVD(PECVD)技术及无金属催化剂合成方法	36
3.3.3	偏析生长方法	38
3.4	化学氧化还原法	40
3.4.1	制备氧化石墨(烯)	40
3.4.2	还原氧化石墨(烯)	42
3.5	电弧放电法	43
3.6	“自下而上”有机合成法	45
3.7	石墨烯合成的其他方法	48
3.7.1	电化学法	48
3.7.2	模板法	48
3.7.3	CO 还原法	49
3.8	石墨烯纳米带的合成方法	49
3.8.1	剪切石墨烯制备石墨烯纳米带	51
3.8.2	切割碳纳米管制备石墨烯纳米带	53
3.8.3	有机合成法	55
3.8.4	其他合成方法	56
3.8.5	碳纳米管内合成石墨烯纳米带	59
	参考文献	60
第4章	石墨烯在微电子方面的研究及应用	69
4.1	石墨烯电子结构与特性	70

4.1.1	石墨烯电子结构	70
4.1.2	石墨烯电学特性	72
4.1.3	石墨烯带隙调控	74
4.2	石墨烯晶体管	80
4.2.1	场效应管原理及进展	80
4.2.2	石墨烯与场效应管有关的一些特性	82
4.2.3	石墨烯场效应管结构	86
4.2.4	石墨烯场效应管的发展与现状	86
4.2.5	石墨烯场效应管展望	98
4.3	石墨烯集成电路和存储器件	99
4.3.1	石墨烯集成电路	100
4.3.2	石墨烯存储器	103
	参考文献	104
第 5 章	石墨烯在透明电极方面的研究及应用	109
5.1	引言	109
5.2	石墨烯透明电极的制备	110
5.2.1	基于氧化石墨烯还原的透明电极	110
5.2.2	基于石墨烯杂化材料的透明电极	116
5.2.3	基于化学气相沉积法的石墨烯透明电极	118
5.3	石墨烯透明电极的应用	122
5.3.1	石墨烯透明电极在有机太阳能电池中的应用	122
5.3.2	石墨烯透明电极有机发光二极管中的应用	131
5.3.3	石墨烯透明电极在其他器件中的应用	135
5.4	结论与展望	139
	参考文献	139
第 6 章	石墨烯在有机光电器件方面的研究及应用	143
6.1	引言	143
6.2	石墨烯作为界面层材料在有机光电器件中的应用	143
6.3	石墨烯作为活性材料在有机光电器件中的应用	156
6.4	石墨烯作为背电极在光敏电池中的应用	165
6.5	石墨烯在其他光电器件中的应用	169
	参考文献	174
第 7 章	石墨烯在超级电容器方面的研究及应用	179
7.1	超级电容器的组成和结构	180
7.2	超级电容器的发展	181

7.2.1	双电层超级电容器	182
7.2.2	赝电容超级电容器	182
7.2.3	非对称超级电容器	183
7.3	基于石墨烯的超级电容器	183
7.3.1	石墨烯电极材料的制备	183
7.3.2	基于石墨烯的双电层超级电容器	184
7.3.3	基于石墨烯的赝电容超级电容器	204
7.3.4	基于石墨烯的非对称超级电容器	219
7.3.5	基于石墨烯的超级电容器展望	220
	参考文献	221
第8章	石墨烯在多功能复合材料方面的研究及应用	230
8.1	石墨烯的功能化研究	231
8.1.1	石墨烯的共价键功能化	231
8.1.2	石墨烯的非共价键功能化	235
8.2	石墨烯/聚合物纳米复合材料	238
8.2.1	石墨烯/聚合物复合材料的制备方法	239
8.2.2	石墨烯/聚合物复合材料的机械性能	242
8.2.3	石墨烯/聚合物复合材料的电学性能	246
8.2.4	石墨烯/聚合物复合材料的光学性质	250
8.2.5	石墨烯/聚合物复合材料的热性能	255
8.3	石墨烯/无机纳米复合材料	257
8.3.1	基于石墨烯的碳/碳纳米复合材料	257
8.3.2	石墨烯与金属及其化合物复合材料	263
	参考文献	265
第9章	石墨烯在生物医学方面的研究及应用	270
9.1	石墨烯在生物医药方面的应用	270
9.1.1	石墨烯的化学修饰	271
9.1.2	石墨烯在药物和基因输送中的应用	276
9.1.3	石墨烯在生物医药方面的其他应用	280
9.1.4	石墨烯的毒性	284
9.1.5	结论与展望	286
9.2	石墨烯在生物传感器方面的应用	287
9.2.1	生物活性物质在石墨烯表面的直接电子转移	289
9.2.2	石墨烯在生物小分子检测中的应用	293
9.2.3	基于石墨烯的免疫传感器	304

9.2.4 石墨烯在基因检测中的应用	314
9.2.5 结论与展望	323
参考文献	323
第 10 章 石墨烯在其他方面的研究和应用	331
10.1 化学传感器	331
10.2 在催化反应中的应用	334
10.2.1 石墨烯/氧化石墨作为催化剂载体	334
10.2.2 石墨烯/氧化石墨烯作为催化剂	339
10.3 气体储存材料	345
10.4 石墨烯筛子	347
参考文献	350

第 1 章 碳纳米材料简介

1.1 碳 元 素

碳在元素周期表中排第六位,是自然界分布非常广泛的元素,也是目前最重要、最使人着迷的元素之一。尽管它在地壳中含量仅为 0.027%,但是对一切生物体而言,它是最重要且含量最多的元素,人体中碳元素约占总质量的 18%。以碳为主要构成元素,人们发展了有机化学,并由此发展出了塑料、橡胶和纤维三大合成材料,而这些合成材料为人类创造了一个绚丽多彩的新世界。实际上,人类早在远古时代就已经开始认识碳,除了各种天然的存在形式,如石墨、金刚石等,人类也一直在拓展这个元素家族。

碳元素是元素周期表中 IV A 族中最轻的元素。它有三种自然存在的同位素: ^{12}C 、 ^{13}C 和 ^{14}C 。其中 ^{12}C 和 ^{13}C 是稳定的同位素, ^{14}C 是半衰期为 5730 年的放射性同位素,这是碳同位素年龄标记的基础。作为四价态的非金属元素,碳可以和各种金属、非金属元素以共价键形式形成各种各样的化合物。实际上,碳比任何其他元素所形成的化合物都多。

碳单质有多种同素异形体,它是迄今人类发现的唯一一种可以从零维到三维都稳定存在的物质。其中重要的同素异形体包括零维的富勒烯(fullerenes,最常见的是足球烯,即 buckminsterfullerene,化学式为 C_{60}),一维的碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs),二维的石墨烯(graphene,意译即为单层石墨),三维的金刚石(diamond)和石墨(graphite)等。它们几乎拥有地球上所有物质所具有的性质:

最硬物(金刚石)→最软物(石墨)

绝缘体(金刚石)→半导体(石墨)→良导体(碳纳米管、石墨烯)

绝热体(石墨层间)→良导热体(金刚石、石墨烯)

全吸光(石墨)→高透光(金刚石)

碳原子除了以上述单质形式存在外,还有多种其他形式。碳原子可以以一种非结晶和无序的形式构成无定形碳(amorphous carbon),包括玻璃态碳(glassy state carbon)及活性炭(activated carbon)等;碳原子也是煤、石油、沥青、碳酸盐以及一切有机化合物最主要的成分之一;碳原子还以二氧化碳的形式在地球上循环于大气层与平流层。

1.2 碳纳米材料

碳纳米材料有很多种,其中最重要的是零维的富勒烯、一维的碳纳米管和二维的石墨烯。这些碳纳米材料不仅能够稳定存在,而且具有许多令人惊奇的性质。

1.2.1 富勒烯

富勒烯是指完全由碳原子组成的具有空心球状或管状结构的分子。1985年,Smalley、Curl和Kroto在美国的莱斯大学(Rice University)首先发现了第一个富勒烯分子—— C_{60} ^[1]。 C_{60} 由60个碳原子组成,包含20个六元环和12个五元环。如果把每一个六元环和五元环都看成是平面,它们堆积在一起的方式和足球的表面结构一样,因此 C_{60} 也被称为足球烯。从那以后,不同分子质量和尺寸的富勒烯纷纷被制备出来。 C_{60} 的发现和研究开启了对碳元素和碳纳米材料广泛、深入研究的新时代,对纳米材料科学与技术的发展起到了极大的推动作用。因此,这一发现为Smalley、Curl和Kroto赢得了1996年的诺贝尔化学奖。

由于其独特的结构,富勒烯同时具有芳香化合物和缺电子烯烃的性质,表现出很多优良的物理和化学性质(表1-1),因此引发了一轮对碳纳米材料的研究热潮。富勒烯及其衍生物的制备和性质研究现在已经成为一个独立而庞大的化学分支。

表 1-1 C_{60} 的一些基本物理和化学特性

形态	密度	电阻率	相变温度	溶解性	化学特性	范德华直径	毒性
黑色 固体	$1.65 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$4.5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$	$800 \text{ }^\circ\text{C}$ 升华	可溶于 常见有 机溶剂	具有芳香性、 多烯特性及 优良的电化 学特性	1.1 nm	无毒

C_{60} 及其相关衍生物最重要的制备途径是基于1990年Krätschmer和Huffman开创的电弧制备方法^[2]。利用该方法获得的炉灰(soot)中含有大量 C_{60} 和其他富勒烯分子,通过萃取和液相色谱等方法可以方便地获得多种高纯度的富勒烯分子。

作为碳纳米材料的先驱, C_{60} 为纳米科学领域提供了一个重要的研究对象,但迄今,这一材料的商业化生产和应用尚未成熟。 C_{60} 衍生物中一个重要的成员是其有机衍生物PCBM,目前基于该材料的有机光伏器件已获得大于9%的光电转换效率^[3],为该材料的市场化应用提供了一个重要的突破口。

1.2.2 碳纳米管

碳纳米管(carbon nanotubes)是由碳原子形成的管状结构分子,包括单壁碳纳米管(single-walled carbon nanotubes, SWNTs)和多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes, MWNTs)。其直径从几百皮米到几十纳米,而长径比可以上万。碳纳米管是当前最重要的一维纳米材料之一。

虽然对碳纳米管发现的确切时间存在争议,但公认碳纳米管从1991年才引起了科学界的广泛兴趣。1991年日本的Iijima在研究富勒烯的制备过程中于电弧产物中发现了多壁碳纳米管,并利用透射电镜证实了它的存在^[4]。随后在1993年,他又发现了单壁碳纳米管^[5],与此同时,Bethune等也独立观察到了单壁碳纳米管^[6]。

单壁碳纳米管可看成是由一层石墨烯沿一定角度卷曲而成的管状结构(图1-1)^[7]。根据卷曲角度的不同,可以形成具有不同手性和直径的碳纳米管,因此常用两个整数(n, m)表征单壁碳纳米管的结构。当 $m=0$ 时,该类单壁碳纳米管被称为锯齿形(zigzag)单壁碳纳米管;当 $n=m$ 时,该类单壁碳纳米管被称为扶手椅形(armchair)单壁碳纳米管;其他的均被称为手性(chiral)碳纳米管。单壁碳纳米管的直径可以通过两个指数计算出来。

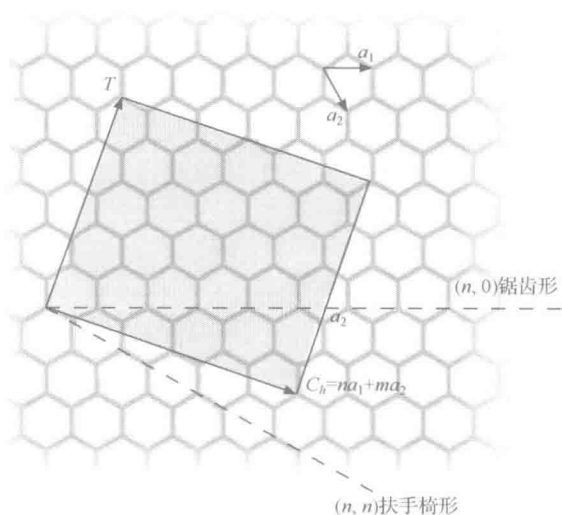


图1-1 单壁碳纳米管结构示意图^[7]

由于其特殊的结构,碳纳米管具有许多优良的性质。从电学性质来看,碳纳米管可分为金属型(metallic,带隙为零)和半导体型(semiconducting,带隙可达2 eV)。表1-2列出了单壁碳纳米管的一些重要性质。

表 1-2 单壁碳纳米管的一些重要性质

形态	密度	溶解性	拉伸强度	杨氏模量	迁移率	热导率
黑色 固体	0.8~2.0 g·cm ⁻³	常见溶剂中 完全不溶	100 GPa	1 TPa	100 000 cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹	3 500 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹

目前已通过电弧法^[8]和化学气相沉积^[9]等方法实现了碳纳米管的宏量制备。与此同时,也有大量的工作在研究碳纳米管的产业化应用,其中有相当数量的应用已经获得了商业上的成功。目前,最具商业规模的应用集中在复合材料及锂离子电池的导电添加剂。这些应用主要采用多壁碳纳米管,原因是多壁管具有较低的成本及较好的分散性。而在其他方面(特别是微电子方面)的应用则处于停滞状态,主要是受到碳纳米管制备过程中结构可控性差和产品纯度不高等因素的影响。未来碳纳米管领域重要的研究课题包括精确(手性)结构控制、平行阵列(aligned)和超长碳纳米管的制备等。

1.2.3 石墨烯

碳元素的确是一种不可思议的元素。尽管人类在远古时代就已经开始利用这种元素,但是直到现在,其新的形态仍在被发现,这可以从对石墨烯的探索中得到佐证。石墨烯(graphene)是碳的二维同素异形体,虽然它在理论上很早就被关注,也很早被制备出来,但对石墨烯真正意义上的广泛研究却始于2004年。英国曼彻斯特大学的 Geim 和 Novoselov 首次利用简单的胶带粘揭的方法(scotch taping)获得了近乎完美和自由状态的石墨烯,并观察到了其前所未有的电学性质^[10]。两人因此获得2010年诺贝尔物理学奖。关于它的结构及性质等将在下面的章节详细论述。这里仅简单介绍一下它和碳元素其他几种重要同素异形体的结构关系。

石墨烯是构成碳元素其他几种重要同素异形体的基本组件^[11]。如图1-2所示,多层石墨烯的堆叠可构成三维的石墨,石墨烯卷曲成环可构成一维的碳纳米管,具有一定形状的石墨烯缠绕闭合可构成零维富勒烯。因此,石墨烯这种最新发现的碳的同素异形体一直是众多早期理论研究的对象,而早期相关的实验工作大部分局限于石墨插层化合物和石墨氧化物。

从化学结构角度来说,碳的这几种同素异构体,包括富勒烯、碳纳米管和石墨烯,均由 sp² 杂化碳原子组成,是具有很大 π 电子共轭体系的芳香化合物。然而在此之前,尚没有任何一种材料能够像石墨烯一样,同时具有惊人的迁移率、显著的室温霍尔效应、稳定的狄拉克电子结构、媲美 ITO 的透光性、超高的机械强度和热导率等众多诱人的性质。虽然对石墨烯的深入研究只有9年,但相应的文献却是浩如烟海,其深度和广度也是其他材料难以比拟的。据 Web of Knowledge 统计