

石墨烯与轨道交通

主 编 姚方元 赵宏旭



湖南教育出版社



图书在版编目 (C I P) 数据

石墨烯与轨道交通 / 姚方元, 赵宏旭主编
-- 长沙 : 湖南教育出版社, 2016.8
ISBN 978-7-5539-4347-3

I. ①石… II. ①姚… ②赵… III. ①石墨—纳米材料—关系—轨道交通—高等职业教育—教材 IV. ①TB383②U

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 195240 号

策划编辑	吴 明	责任编辑	刘文婷
封面设计	袁 敏	排版设计	邹满辉

书 名	石墨烯与轨道交通
主 编	姚方元 赵宏旭
出版发行	湖南教育出版社
地 址	长沙市韶山北路 443 号
网 址	http://www.hnepb.com
发 行 部	0731-85520531
编 辑 部	0731-85558352 csgaojiao@163.com
印 刷	湖南贝特尔印务有限公司
经 销	湖南天易创图文化有限公司

开 本	787 × 1092	1 / 16
印 张	15.5	
字 数	340 千字	
版 次	2016 年 8 月第 1 版第 1 次印刷	

书 号	ISBN 978-7-5539-4347-3
定 价	32.80 元

本书如有印刷、装订错误, 可向承印厂调换

前 言

石墨烯是目前发现的唯一存在的二维自由态原子晶体，也是最薄、最坚硬、导电导热性能最强的一种新型的二维纳米材料。自 2004 年发现以来，被称为“黑金”、“新材料之王”的石墨烯，由于其特殊的纳米结构以及优异的物理化学性能，不仅在理论科学上受到了极大关注，而且引起了产业界的高度重视，在电子学、光学、磁学、生物医学、催化、储能和传感器等诸多领域展现出巨大的应用潜能，科学家甚至预言石墨烯将“彻底改变 21 世纪”。世界各国纷纷将石墨烯及其应用技术作为长期战略发展方向，以期在由石墨烯引发的新一轮产业革命中占据主动和先机。

中国高铁，世界第一。中国的高铁建设被誉为中国经济发展奇迹，各项技术指标频频刷新世界纪录。由 20 世纪 60 年代初自行设计制造的第一代内燃机车，到现在运营时速达 300 公里以上的高速列车，特别是近十年来，我国轨道交通从引进技术到领先全球，不仅获得国人点赞，也赢得世界目光。近年来，石墨烯的研究与应用在轨道交通产业也获得了飞速发展，并成为一个活跃的新兴热点领域，这主要得益于石墨烯的特殊结构和优良性能。这些优良性能应用在轨道交通的机车、车辆、供电、通信、信号等技术上，将会给轨道交通运输发展带来新的机遇。

本书立足于石墨烯这一新材料、新技术的介绍，在国内，第一次将石墨烯与轨道交通相结合，把准技术进步脉搏，系统阐述了石墨烯相关知识及其在轨道交通中的应用，并融入新材料知识，创新思维与创新技法，专利及其检索等内容，书后附录还收录了与高铁及轨道交通领域（包括储能、电子信息、复合材料三大类）相关的石墨烯专利实例，旨在突出职业教育特色，重视创新能力培养。全书立意新颖，内容丰富，案例翔实，图文并茂，具有前瞻性和独创性；同时遵循“适度、够用”的原则，让读者“听了就能懂，看了就能会，学了就能用”。

本书由湖南高速铁路职业技术学院姚方元、赵宏旭担任主编，王涛、江丽、刘志斌担任副主编，中国援外铁路专家戴力斌教授担任主审，他非常重视本书的编写工作，不仅亲自审定编写大纲，而且在策划编写过程中提出了许多指导性的意见和建议。参加本书编写的还有尹璐、刘磊、李斌、申健等。本书在编写过程中还得到湖南省经信委、轨道交通企业各级领导和学院老师的大力帮助和支持，在此一并表示感谢。

本书可作为职业院校学生学习、了解石墨烯与轨道交通实用知识与技术，知识产

权与创新教育的教材，也可作为企业技术人员和新材料爱好者进行创新能力学习、培训、开发方面的参考书。

由于编者水平有限，加上时间仓促，新技术、新成果、新信息的飞速发展，书中疏漏、不足之处在所难免，恳请广大读者批评指正。

编 者
2016 年 7 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 什么是石墨烯	1
1.2 石墨烯发展简史	11
【案例】石墨烯的应用	14
第 2 章 新材料	17
2.1 什么是新材料	17
2.2 新材料的界定与分类	17
2.3 新材料产业发展特点和趋势	19
2.4 石墨烯的性质	21
2.5 石墨烯复合材料	24
【案例】“石墨烯”将改写人类材料运用史	27
第 3 章 石墨烯制备方法	30
3.1 机械剥离法	30
3.2 化学剥离	34
3.3 还原石墨稀氧化物	44
3.4 由分子前驱体自下而上合成石墨烯	49
3.5 使用催化金属的化学气相沉积	54
3.6 在非金属上CVD合成石墨烯	63
3.7 在SiC上外延生长石墨烯	64
3.8 石墨烯的转移	69
【案例】浙大教授突破传统方法 制备单层石墨烯仅一小时	74
第 4 章 石墨烯技术的研究与应用	76
4.1 国内外研究现状	76
4.2 材料类	79
4.3 电子技术类	82
4.4 制备方法类	85
【案例】盘点 2015 年度石墨烯顶级应用	88
第 5 章 石墨烯的微电子学应用与轨道交通通信技术	90
5.1 石墨烯电子器件	90
5.2 轨道交通通信技术	96
5.3 影响与展望	108

【案例】石墨烯研发应用的四大重点领域	110
第 6 章 石墨烯超级电容、电池与轨道交通供电技术	112
6.1 电容与超级电容	112
6.2 电池与超级电池	122
6.3 轨道交通供电技术	139
6.4 影响与展望	145
【案例一】中国中车研制成功世界领先的大功率石墨烯超级电容	148
【案例二】解读：石墨烯在电池上的应用真那么神奇？	149
第 7 章 石墨烯对轨道交通行业综合影响与展望	156
7.1 石墨烯对电子产业的影响	156
7.2 石墨烯对能源产业的影响	159
7.3 石墨烯对轨道交通行业的影响	162
7.4 石墨烯的应用前景	177
7.5 石墨烯产业的瓶颈	179
【案例一】2016 年石墨烯厂家分析国内外石墨烯发展前景	180
【案例二】工信部拟推动建设石墨烯创新中心政策继续助力石墨烯产业	181
第 8 章 创新及其成果运用	183
8.1 创新及创新能力	183
8.2 创新思维与创新方法	186
8.3 发现问题解决理论 TRIZ	195
【案例】农场养兔子的问题	199
8.4 创新成果的保护和运用	203
8.5 专利申请、审查、授权流程	206
8.6 国家知识产权局专利检索	212
8.7 国外专利检索介绍	213
8.8 欧洲专利局网站专利检索介绍	217
8.9 世界知识产权组织网站检索介绍	219
附录 石墨烯专利节选（高铁及轨道交通领域）	222
一、储能领域（超级电容器、锂离子电池、光伏、铅酸电池、燃料电池、锂硫及锂空 电池等）	222
二、电子信息领域（柔性透明器件、半导体器件、电子封装、散热材料等）	229
三、复合材料（导电/导热材料、吸波材料、磁性材料、润滑材料、阻隔材料、石墨 烯表面增强及表面处理、催化剂等）	233
参考文献	239

第 1 章 绪论

1.1 什么是石墨烯

石墨烯（Graphene）是从石墨材料中剥离出来、由碳原子组成的只有一层原子厚度的二维晶体，晶体结构如图 1.1 所示。2004 年，英国曼彻斯特大学物理学家安德烈·盖姆和康斯坦丁·诺沃肖洛夫，成功从石墨中分离出石墨烯，证实它可以单独存在，两人也因此共同获得 2010 年诺贝尔物理学奖。

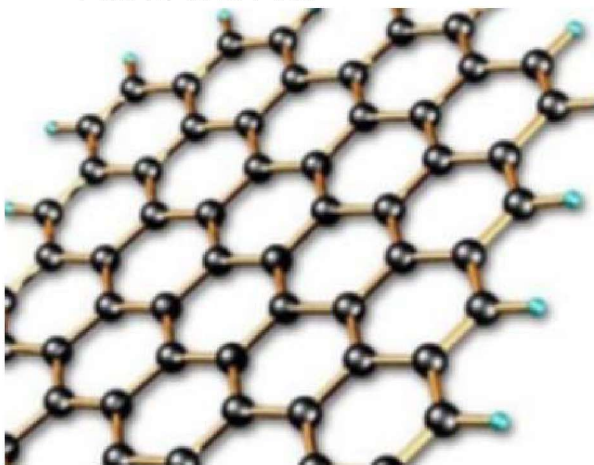


图 1.1 石墨烯晶体结构

1.1.1 石墨烯特性

作为目前发现的最薄、强度最大、导电导热性能最强的一种新型纳米材料，石墨烯被称为“黑金”，是“新材料之王”，科学家甚至预言石墨烯将“彻底改变 21 世纪”。极有可能掀起一场席卷全球的颠覆性新技术新产业革命。其具有以下特性：

1. 具有优异的力学、热学、电学等性能

石墨烯的热导率约为 $5000 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ，是室温下铜的热导率（ $401 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ）的 10 倍多。石墨烯的面密度为 0.77 mg/m^2 。石墨烯的抗拉强度约为普通钢的 100 倍。石墨烯的导电性比铜更好，通过计算可得石墨烯的面电阻约为 $31 \Omega/\text{sq}$ 。石墨烯最大的特性是其原

子内电子的运动速度达到了光速的 $1/300$ ，远远超过了电子在一般导体中的运动速度。

2. 结构稳定

作为碳的二维结构，石墨烯一经发现就引起了世界各国科学家们的广泛关注。石墨是三维的层状结构，其层与层之间是以范德华力结合起来的，而其中一层就是石墨烯。石墨烯是一种由单层碳原子组成的六元环状蜂巢结构的二维材料，它可以包裹起来形成零维的富勒烯；卷起来形成一维的碳纳米管；堆积形成三维石墨，如图 1.2 所示。作为碳的二维结构，石墨烯的出现与零维的富勒烯、一维的碳纳米管、三维的石墨为人类描绘了一幅点、线、面、体（从零维到三维）相结合的完美画面。

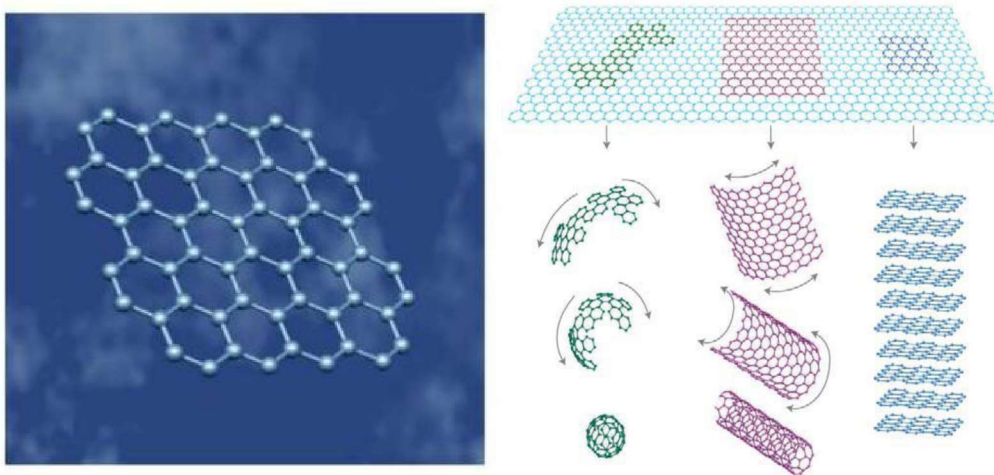


图 1.2 石墨烯：石墨家族之母

3. 最薄、强度最高

石墨烯既是最薄的材料，也是最强韧的材料，断裂强度比最好的钢材还要高 200 倍；同时它又有很好的弹性，拉伸幅度能达到自身尺寸的 20%。它是目前自然界最薄、强度最高的材料，如果用一块面积 1m^2 的石墨烯做成吊床，本身重量不足 1mg 便可以承受一只 1kg 的猫。

4. 光学性能优良

一方面，石墨烯几乎是完全透明的，只吸收 2.3% 的光；另一方面，它非常致密，即使是最小的气体原子（氦原子）也无法穿透。这些特征使得它非常适合作为透明电子产品的原料，如透明的触摸显示屏、发光板和太阳能电池板。

石墨烯目前最有潜力的应用是成为硅的替代品，制造超微型晶体管，用来生产未来的超级计算机。用石墨烯取代硅，计算机处理器的运行速度将会快数百倍。

1.1.2 石墨烯分类

单层石墨烯（Graphene）：由一层以苯环结构（即六角形蜂巢结构）周期性紧密堆

积的碳原子构成的一种二维碳材料。

双层石墨烯 (Bilayer or double-layer graphene): 由两层以苯环结构周期性紧密堆积的碳原子以不同堆垛方式 (包括 AB 堆垛, AA 堆垛, AA'堆垛等) 构成的一种二维碳材料。

多层石墨烯 (Few-layer or multi-layer graphene): 由 3~10 层以苯环结构周期性紧密堆积的碳原子以不同堆垛方式 (包括 ABC 堆垛, ABA 堆垛等) 构成的一种二维碳材料。

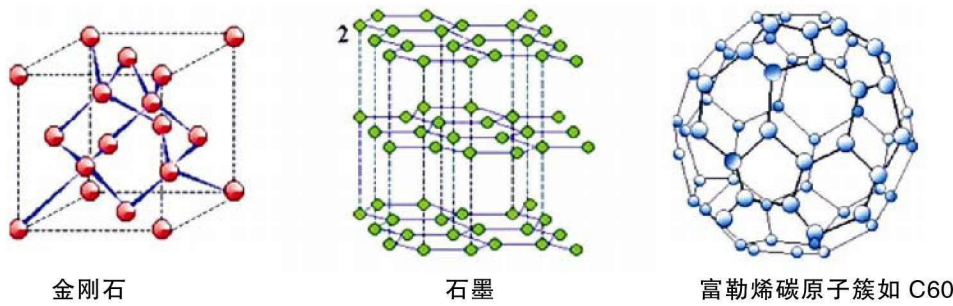
石墨烯 (Graphenes): 一种二维碳材料, 是单层石墨烯、双层石墨烯和多层石墨烯的统称。

1.1.3 石墨烯及类似物

理解石墨烯及其类似物就要先理解碳的同素异形体, 同素异形体是由同一种元素组成的不同单质。元素符号表示相同, 分子式不同, 单质的组成和结构不同, 物理性质不同 (见表 1-1)。石墨烯及其类似物包括了金刚石、蓝丝戴尔石、石墨、石墨烯、富勒烯、无定形碳、碳纳米芽、碳纳米泡沫、活性炭、炭黑、木炭等, 如图 1.3 所示。

表 1-1 石墨烯及其类似物对照表

	同位素	同素异形体	同系物	同分异构体
定义	质子数相同, 中子数不同的原子 (核素)	由同一种元素组成的不同单质	结构相似, 分子组成相差一个或若干个 CH ₂ 基团的物质	分子式相同, 结构不同的化合物
对象	原子	单质	化合物	化合物
化学式	元素符号表示不同, 如 ¹ H、 ² H、 ³ H	元素符号表示相同, 分子式可以不同, 如 O ₂ 和 O ₃	不同	相同
结构	电子层结构相同, 原子核结构不同	单质的组成或结构不同	相似	不同
性质	物理性质不同, 化学性质相同	物理性质不同, 化学性质相同	物理性质不同, 化学性质相同	物理性质不同, 化学性质不一定相同



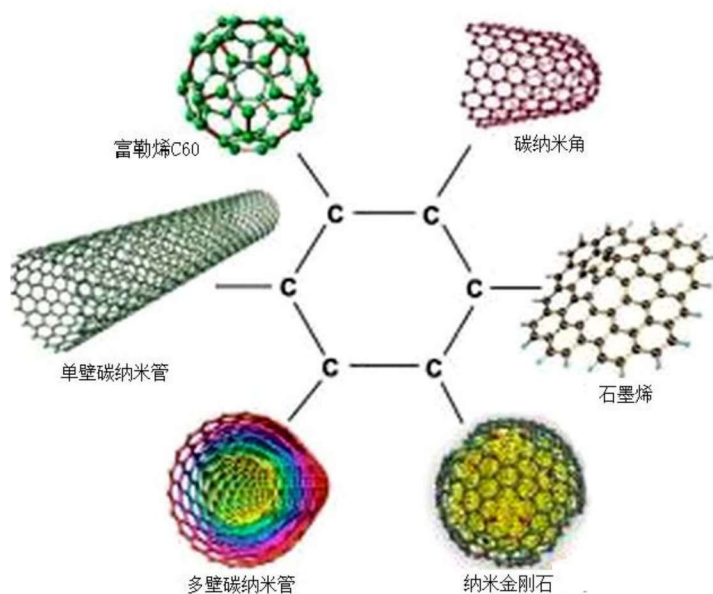


图 1.3 石墨烯及其类似物的晶体结构

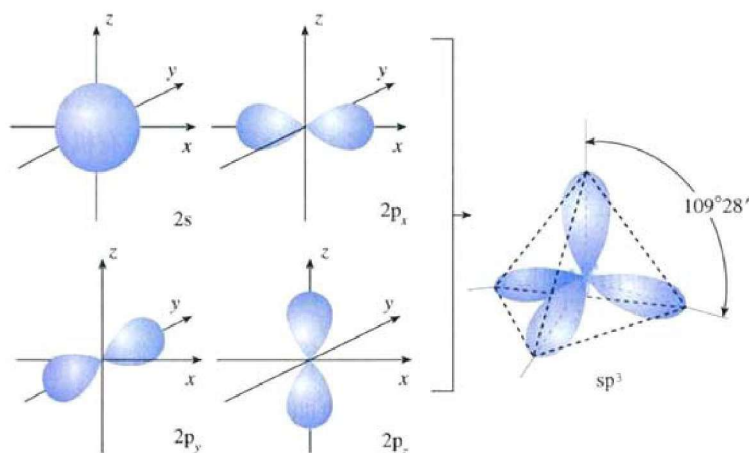
石墨烯及类似物杂化轨道类型见表 1-2。

表 1-2 石墨烯及类似物杂化轨道类型

类型	轨道数目	形状	实例
sp	2	直线	$HgCl_2$ 、 $BeCl_2$
sp^2	3	三角平面	BF_3
sp^3	4	四面体	CCl_4 、 NH_3 、 H_2O
dsp^2	4	平面正方	$[CuCl_4]^{2-}$
sp^2d (或 dsp^3)	5	三角双锥	PCl_5
sp^3d^2 (或 d^2sp^3)	6	八面体	SF_6

1. sp^3 杂化

(1) sp^3 杂化概念。 sp^3 杂化 (sp^3 hybridization) 是指一个原子同一电子层内, 由一个 ns 轨道和 3 个 np 轨道发生杂化的过程。原子发生 sp^3 杂化后, 上述 ns 轨道和 np 轨道便会转化成为 4 个等价的原子轨道, 称为“ sp^3 杂化轨道”。4 个 sp^3 杂化轨道的对称轴两两之间的夹角相同, 皆为 $109^\circ28'$ 。 sp^3 杂化一般发生在分子形成过程中。杂化发生前, 原子最外层 s 轨道中的一个电子被激发至 p 轨道, 使将要发生杂化的原子进入激发态; 之后, 该层的 s 轨道与 3 个 p 轨道发生杂化。此过程中, 能量相近的 s 轨道和 p 轨道发生叠加, 不同类型的原子轨道重新分配能量并调整方向。如图 1.4 所示。

图 1.4 sp^3 杂化轨道图

以甲烷为例：基态 C 原子中已配对的 2s 电子拆开，其中 1 个电子跑到能量稍高的 2p 轨道（ P_z 空轨道）中去，这一过程叫电子跃迁；接着进行杂化，一个 2s 轨道和 3 个 2p 轨道杂化，生成 4 个能量相等的 sp^3 杂化轨道。因为是平均混合，每个 sp^3 杂化轨道含有 $1/4s$ 和 $3/4$ 的 p 轨道的成分，其中各有 1 个成单电子。最后这 4 个电子再与 4 个 H 原子中的 1s 电子配对成 σ （sigma）键，从而形成 CH_4 。如图 1.5 所示。

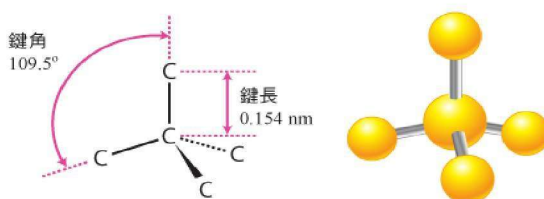


图 1.5 甲烷杂化轨道图

（2） sp^3 杂化物。金刚石俗称“金刚钻”，也就是常说的钻石的原身，它是一种由碳元素组成的矿物，是碳元素的同素异形体，如图 1.6 所示。金刚石是目前在地球上发现的众多天然存在中最坚硬的物质，同时“金刚石”不是只有在地球才有产出，现发现在天体陨落的陨石中也有“金刚石”的生成态相。金刚石的用途非常广泛，例如工艺品、工业中的切割工具等。石墨可以在高温、高压下形成人造金刚石，也是贵重宝石。需要注意的是，石墨与金刚石物理性质完全不同。



图 1.6 金刚石

金刚石中每一个 C 以 sp^3 杂化和周围 4 个 C 以共价键结合成空间网状结构, 如图 1.7 所示, 是目前已知的最坚硬物质。

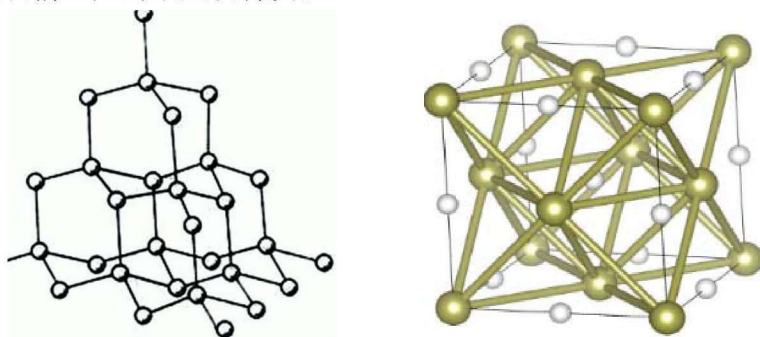


图 1.7 金刚石结构

蓝丝戴尔钻石是一种六方晶系的金刚石, 属于碳同素异形体的一种构形, 为流星上的石墨在坠入地球时所形成。撞击时的巨大压力及热量改变石墨结构形成金刚石, 却又保留了石墨的平行六边形晶格, 并构成了立方的六方晶格。第一次鉴别出蓝丝戴尔钻石是 1967 年在美国亚利桑那州的巴林杰陨石坑的“魔谷陨石”中所发现的。蓝丝戴尔钻石生长在陨石的金刚石上, 是一个连接在金刚石上非肉眼可见的显微晶体。另外, 在美国新墨西哥州的肯纳陨石、南极洲维多利亚地的艾伦丘陵陨石 77283 上亦有发现。此外, 1908 年 6 月 30 日一个阿波罗星体撞击俄罗斯西伯利亚的通古斯后形成的撞击区也有发现报告。



图 1.8 蓝丝戴尔钻石

蓝丝戴尔钻石具有透明棕黄色的外观, 如图 1.8 所示。其屈光度在 2.40~2.41 之间, 比重在 3.2~3.3 之间, 莫氏硬度在 7~8 之间, 而金刚石的莫氏硬度则为 10。蓝丝戴尔钻石较低的硬度主要原因是天然形成矿石不纯且不完美所致。蓝丝戴尔钻石也可从聚合物——聚碳炔氢在氩气的一大气压力下从 110℃ 开始到 1000℃ 热分解人工合成。有研究数据表明, 完美结构的蓝丝戴尔钻石比金刚石还要硬 58%。

2. sp^2 杂化

(1) sp^2 杂化概念。 sp^2 杂化 (sp^2 hybridization) 是指一个原子同一电子层内由一个 ns 轨道和两个 np 轨道发生杂化的过程。原子发生 sp^2 杂化后, 上述 ns 轨道和 np 轨道

便会转化成为 3 个等价的原子轨道，称为“ sp^2 杂化轨道”。3 个 sp^2 杂化轨道的对称轴在同一条平面上，两两之间的夹角皆为 120° 。 sp^2 杂化一般发生在分子形成过程中。杂化发生前，原子最外层 s 轨道中的一个电子被激发至 p 轨道，使将要发生杂化的原子进入激发态；之后，该层的 s 轨道与 3 个 p 轨道中的任意两个发生杂化。此过程中，能量相近的 s 轨道和 p 轨道发生叠加，不同类型的原子轨道重新分配能量并调整方向。

sp^2 杂化轨道无孤对电子时含 $1/3$ s 和 $2/3$ p 的成分。一个 s 轨道和两个 p 轨道杂化，形成 3 个完全相同的 sp^2 杂化轨道。如图 1.9 所示。

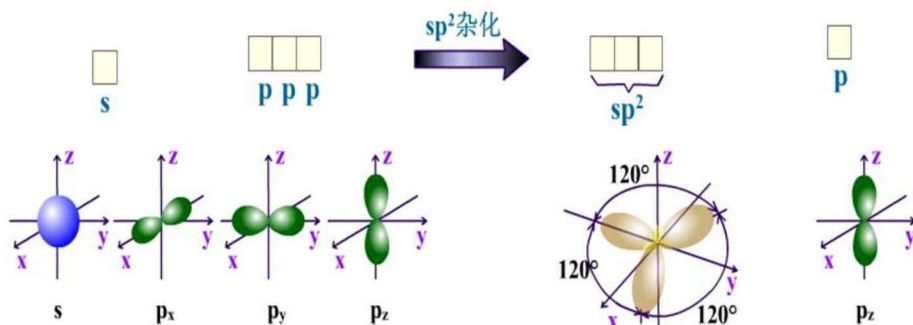


图 1.9 sp^2 杂化轨道图

(2) sp^2 杂化本质。轨道是根据泡利不相容原理、洪特原则以及能量最低原则进行排列，每一个轨道中都含有两个有自旋的电子，s 轨道即一个圆形的电子云，而 p 轨道则为纺锤型轨道。 sp^2 杂化后， sp^2 杂化轨道与其他轨道形成一个“头碰头”的键，而剩余的 p 轨道如果不是空轨的情况下，会与其他 p 轨道“肩并肩”形成 p-p 键或一个 p-p 大键。其键的本质是两轨道相交部分形成一个密集电子云。如图 1.10 所示。



图 1.10 杂化轨道图



图 1.11 富勒烯晶体结构图

(3) sp^2 杂化物。

①富勒烯 (Fullerene) 是单质碳被发现的第三种同素异形体。任何由碳一种元素组成，以球状、椭圆状或管状结构存在的物质，都可以被称做富勒烯，它指的是一类物质。富勒烯与石墨结构类似，但石墨的结构中只有六元环，而富勒烯中可能存在五元环。其晶体结构如图 1.11 所示。1985 年 Robert Curl 等人制备出了 C_{60} 。1989 年德国科学家 Huffman 和 Kraetschmer 的实验证实了 C_{60} 的笼型结构，从此物理学家所发现的富勒烯被科学界推向一个崭新的研究阶段。富勒烯的结构和建筑师 Fuller 的代表作相似，所以称为富勒烯。初步研究表明，富勒烯类化合物在抗 HIV、酶活性抑制、

切割 DNA、光动力学治疗等方面有独特的功效。

②石墨。碳的一种同素异构体——六方晶系的晶体，它是铸铁内常出现的以及石墨化钢内含有的一种组织组分。如图 1.12 所示。

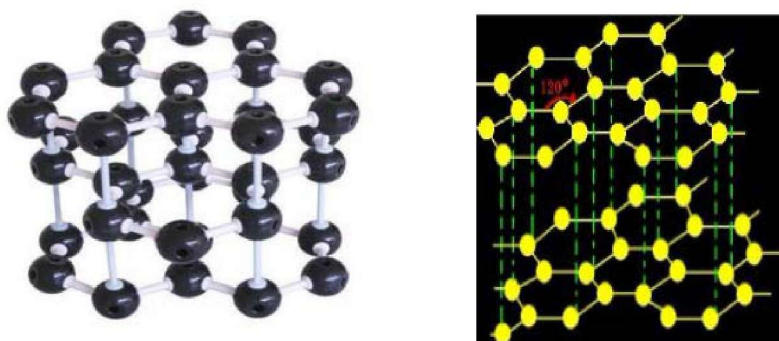


图 1.12 石墨结构图

石墨质软，黑灰色；有油腻感，可污染纸张。硬度为 1~2，比重为 $1.9\sim 2.3\text{ g/cm}^3$ 。在隔绝氧气条件下，其熔点在 3000°C 以上，是最耐高温的矿物之一。自然界中纯净的石墨是没有的，其中往往含有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 FeO 、 CaO 、 P_2O_5 、 CuO 等杂质，这些杂质常以石英、黄铁矿、碳酸盐等矿物形式出现。此外，还有水、沥青、 CO_2 、 H_2 、 CH_4 、 N_2 等气体部分。因此对石墨的分析，除测定固定碳含量外，还必须同时测定挥发分和灰分的含量。常温下单质碳的化学性质比较稳定，不溶于水、稀酸、稀碱和有机溶剂；不同高温下与氧反应燃烧，生成 CO_2 或 CO ；在卤素（ F_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 ）中只有氟能与单质碳直接反应；在加热下，单质碳较易被酸氧化；在高温下，碳还能与许多金属反应，生成金属碳化物。碳具有还原性，在高温下可以冶炼金属。石墨与金刚石、碳 60、碳纳米管等都是碳元素的单质，它们互为同素异形体。

③石墨烯。石墨烯是一种二维晶体，由碳原子按六边形进行排布，相互连接，形成一个碳分子（如图 1.13 所示），其结构非常稳定；随着所连接的碳原子数量不断增加，这个二维的碳分子平面不断扩大，分子也不断变大。单层的石墨烯只有一个碳原子的厚度，即 0.335nm ，相当于一根头发的 20 万分之一的厚度， 1 mm 厚的石墨烯将近有 150 万层左右的石墨烯。电子显微镜下观测其电子显微镜下观测其碳原子间距仅 0.14nm ，如图 1.14 所示。

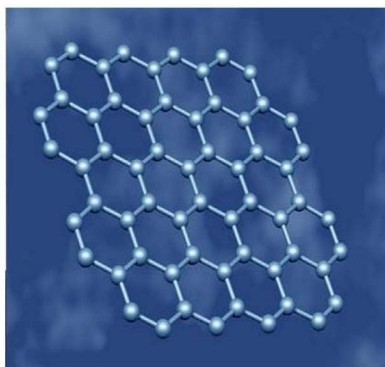


图 1.13 石墨烯分子结构

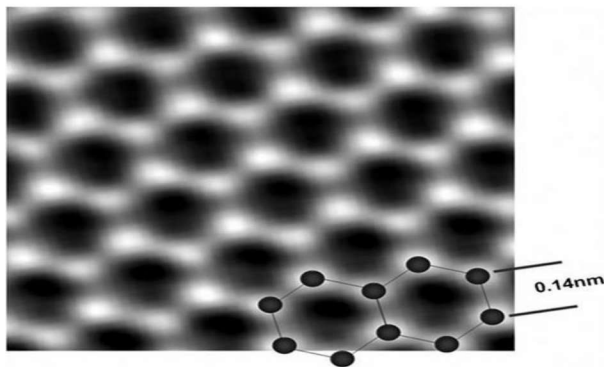


图 1.14 电子显微镜下观测其碳原子间距仅 0.14nm

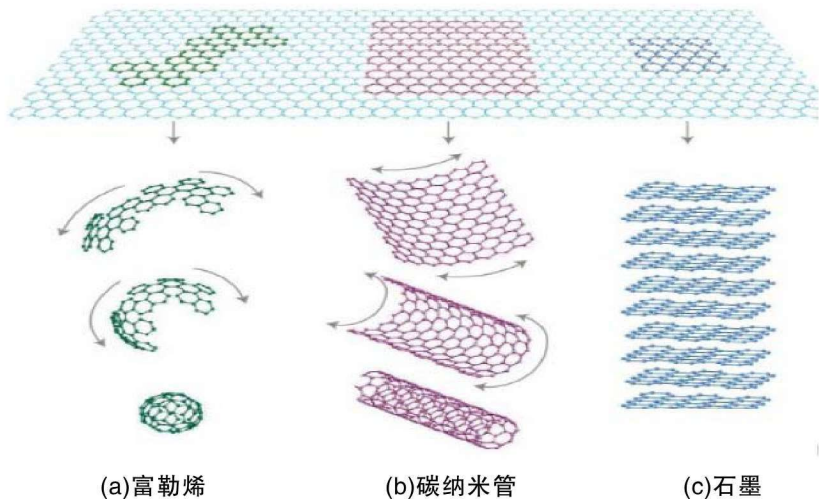


图 1.15 石墨烯家族

如图 1.15 所示，富勒烯和碳纳米管可以看作是由单层的石墨烯通过某种方式卷成的，石墨则是由多层石墨烯通过范德华力的联系堆叠成的。

石墨烯是目前已知的最薄的一种材料，单层的石墨烯只有一个碳原子的厚度，这种厚度的石墨烯拥有了许多石墨所不具备的特性。

- 超强导电性：石墨烯中的电子没有质量，电子的运动速度超过了在其他金属单体或是半导体中的运动速度，能够达到光速的 $1/300$ ，因此石墨烯拥有超强的导电性。
- 超高强度：石墨是矿物中最软的，其莫氏硬度只有 $1\sim 2$ 级，石墨被分离成一个碳原子厚度的石墨烯后，性能发生突变，硬度比莫氏硬度 10 级的金刚石还高，但拥有很好的韧性，且可以弯曲。
- 超大比表面积：石墨烯只有一个碳原子厚，即 0.335nm ，所以石墨烯拥有超大的比表面积，理想的单层石墨烯的比表面积能够达到 $2630\text{ m}^2/\text{g}$ ，而普通的活性炭比表面积为 $1500\text{ m}^2/\text{g}$ ，超大比表面积使得石墨烯成为潜力巨大的储能材料。

3. sp 杂化

同一原子内由一个 ns 轨道和一个 np 轨道发生的杂化，称为 sp 杂化。杂化后组成的轨道称为 sp 杂化轨道。 sp 杂化可以而且只能得到两个 sp 杂化轨道，其中每一个 sp 杂化轨道都含有 s 轨道和 p 轨道的成分。每个 sp 轨道的形状都是一头大，一头小。成键时，都是以杂化轨道大的一头与 C1 原子的成键轨道重叠而形成两个 σ 键。根据理论推算，这两个 sp 杂化轨道正好互成 180° ，即在同一直线上。此外，周期表 II B 族 Zn、Cd、Hg 元素的某些共价化合物，其中心原子也多采取 sp 杂化。如图 1.16 所示。

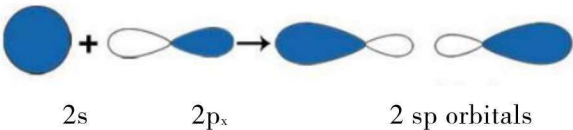


图 1.16 sp 杂化轨道图

按照石墨烯及类似物杂化轨道类型分类,如图 1.17 所示。

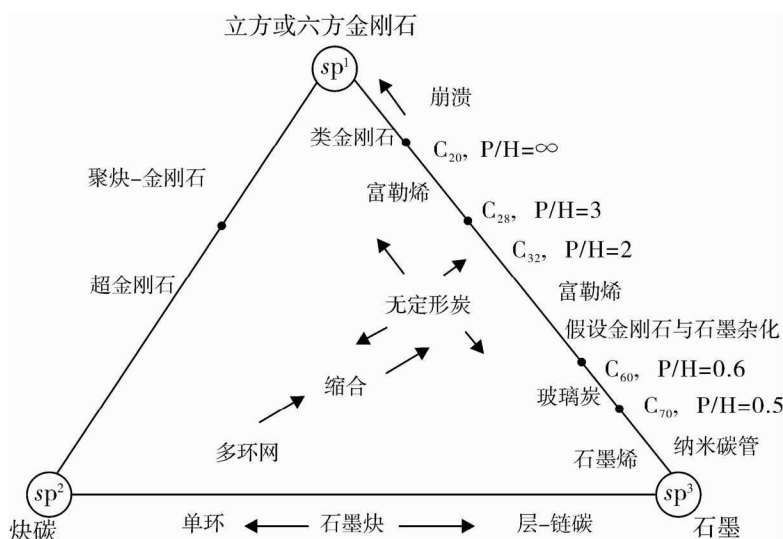


图 1.17 石墨烯及类似物杂化轨道类型分类图

4. sp^3 和 sp^2 杂化混合

无定形碳又称为过渡态碳,是碳的同素异形体中的一大类,在碳材料学历史上,曾与石墨、金刚石并立,被认为是碳元素三种存在状态之一。无定形碳中含有直径极小的 ($<30\text{nm}$) 二维石墨层面或三维石墨微晶,在微晶边缘上存在大量不规则的键。呋喃树脂经缓慢炭化制得的玻璃炭,除含有大量的 sp^2 碳外,还含有不少的 sp^3 碳。用低温化学气相沉积法制得的金刚石薄膜,虽然其中碳原子以 sp^3 键合为主,但也有少量碳原子以 sp^2 方式互相键合。总之不能用单一的结构模式来表征这一大类物质,用炭质材料或过渡态碳来表述比较合适。一般指木炭、焦炭、骨炭、糖炭、活性炭和炭黑等。除骨炭含碳在 10% 左右以外,其余主要成分都是单质碳。

煤炭(如图 1.18 所示)是天然存在的无定形碳,其中含有一些由碳、氢、氮等组成的化合物。所谓无定形碳,并不是指这些物质存在的形状,而是指其内部结构。实际上它们的内部结构并不是真正的无定形体,而是具有和石墨一样结构的晶体,只是由碳原子六角形环状平面形成的层状结构零乱且不规则,晶体形成有缺陷,而且晶粒微小,含有少量杂质。大部分无定形碳是石墨层型结构的分子碎片大致相互平行地、无规则地堆积在一起,可称为乱层结构。层间或碎片之间用金刚石结构的四面体成键方式的碳原子键连起来,这种四面体的碳原子所占的比例多,则比较坚硬,如焦炭和玻璃态碳等。纳米碳管和葱头形颗粒等结构可从球碳的结构出发来理解。

在碳纳米管的空腔中对活性过渡金属元素进行催化时,作为反应器的碳纳米管本身竟然发生了化学反应,过渡金属元素通过攻击管壁形成了独特的碳结钢——纳米芽。科学家发现金属铼(Re)的单个原子参与的化学反应能改变纳米管内壁的结构,起初由铼发起的攻击先会在碳纳米管的内壁上制造一个缺陷,然后通过“吃”掉多余的碳原子,将其变为一个纳米级的突起。随后,这一突起会迅速增加尺寸并自行密封起来,

形成一个独特的碳结构。由于这个突起结构和树枝上新生的绿芽极为相似，研究人员将其命名为“纳米芽”。



图 1.18 煤炭



图 1.19 碳纳米泡沫

碳纳米泡沫是碳元素的同素异形体之一，如图 1.19 所示。碳纳米泡沫呈蛛网状，1997 年由澳大利亚国立大学的 Andrei V. Rode 及其合作者发现。碳纳米泡沫呈蛛网状，具有分形结构，有铁磁性。泡沫由许多原子团簇构成，每个含有约 4000 个碳原子，直径约 6~9nm；其中很多原子团连在一起，形成了纤细的网。在碳纳米泡沫中，有许多七边形的结构。研究者认为，七边形的结构是它有很多未成对的电子的原因；泡沫也因此而具有了磁性，这是其他任何一种碳的同素异形体所没有的特性。研究者还发现，在低于-183℃时，泡沫还具有永久磁性，但这种磁性在室温下却会慢慢消失。

碳纳米泡沫的密度很低，与碳气凝胶很相似，但密度是它的 1%；它是目前世上最轻的物质之一，密度约为 2 mg/cm^3 。这种泡沫还是电的不良导体，可以积聚静电而吸附在其他物质上；它的热传导性也很差。

1.2 石墨烯发展简史

关于石墨烯存在的可能性，科学界一直有争论。早在 1934 年，Peierls 就提出准二维晶体材料由于其本身的热力学不稳定性，在室温环境下会迅速分解或拆解。1966 年，Mermin 和 Wagner 提出 Mermin-Wagner 理论，指出长的波长起伏也会使长程有序的二维晶体受到破坏。因此二维晶体石墨烯只是作为研究碳质材料的理论模型，一直未受到广泛关注。直到 2004 年，来自曼彻斯特大学的 Andre Geim 和 Konstantin Novoselov 才首次成功分离出稳定的石墨烯。

1.2.1 石墨烯的发现

碳是一种自然界中非常常见、性质非常独特的元素，对有机物有着重要的意义，在宇宙的进化演化和社会的发展进步中起着非常重要的作用。它多样的形态以及独特