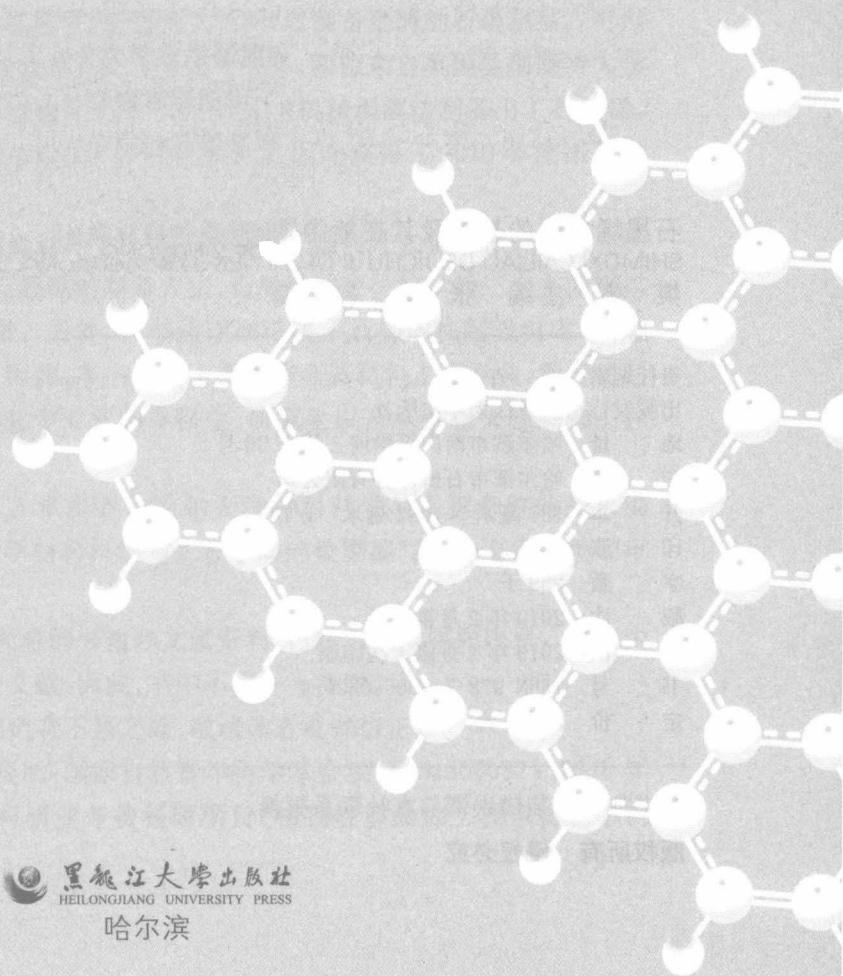


石墨烯材料的基础 及其在能源领域的应用

主 编 樊 姍
副主编 张 永

石墨烯材料的基础 及其在能源领域的应用

主 编 樊 珊
副主编 张 永



 黑龙江大学出版社
HEILONGJIANG UNIVERSITY PRESS
哈尔滨

图书在版编目 (CIP) 数据

石墨烯材料的基础及其在能源领域的应用 / 樊姗主
编. — 哈尔滨 : 黑龙江大学出版社, 2019. 2
ISBN 978-7-5686-0329-4

I. ①石… II. ①樊… III. ①石墨—纳米材料②石墨
—纳米材料—应用—能源工业—研究 IV. ①TB383
②TK01

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 039632 号

石墨烯材料的基础及其在能源领域的应用
SHIMOXI CAILIAO DE JICHU JI QI ZAI NENGYUAN LINGYU DE YINGYONG
樊 姗 主 编 张 永 副 主 编

责任编辑 李 卉
出版发行 黑龙江大学出版社
地 址 哈尔滨市南岗区学府三道街 36 号
印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司
开 本 787 毫米 × 1092 毫米 1/16
印 张 12.5
字 数 259 千
版 次 2019 年 2 月第 1 版
印 次 2019 年 2 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-5686-0329-4
定 价 38.00 元

本书如有印装错误请与本社联系更换。

版权所有 侵权必究

前 言

石墨烯是一种新型的碳材料,具有由碳原子紧密堆积而成的二维蜂窝状结构。单层石墨烯薄膜只有一个碳原子厚度,是目前已知的最薄的一种新材料,具有极大的比表面积、超强的导电性和强度以及高透明度等优点。石墨烯同时具备透光性好、导热系数大、电子迁移率高、电阻率低、机械强度高等众多普通材料所不具备的性能,未来有望在储能、催化剂、传感器、光电透明薄膜、超强复合材料以及生物医疗等领域应用,可以说是 21 世纪最有前景的先进材料之一,引领了多个领域划时代的变革。

在石墨烯被发现之前,由于理论物理学家认为,热力学涨落不允许任何二维晶体在有限温度下存在,所以,研究人员从来没有设想可以制备出在空气中能够稳定存在的单层的碳材料。例如,很多研究透射电子显微镜的学者几乎每天都会接触到非常薄的碳膜,但是由于脑海中理论物理根深蒂固的限制,他们从来没有想过碳膜可以以单层石墨的形式存在。另外,人们早在 19 世纪的时候就已经掌握了氧化石墨的制备技术,但从来没有人想到过可以把氧化石墨再进行还原以制备更薄的石墨制品。可以说,科研工作者一次次与石墨烯擦肩而过。直到 2004 年,两位来自英国曼彻斯特大学的科学家安德烈·海姆和康斯坦丁·诺沃肖洛夫使用微机械剥离法制备出了石墨烯,人们才真正意识到单层的石墨是可以稳定存在的,二人因此获得了 2010 年度诺贝尔物理学奖。

本书根据石墨烯材料的最新研究与发展动态,参考了国内外大量的相关资料和科研文献,从石墨烯的基础知识、石墨烯的制备方法、石墨烯的表征技术等三个方面探讨了石墨烯的理论基础及应用前景。另外,本书还详细论述了石墨烯在超级电容器、燃料电池、锂离子电池中的应用。因此,本书适合于无机非金属材料工程专业、复合材料与工程专业、材料化学专业和电化学专业的本科生、研究生以及从事相关领域的工程技术人员参考使用。

本书分为 7 章,其中第 1、2、3 章由齐齐哈尔大学材料科学与工程学院的张永编写,第 4、5、6、7 章由齐齐哈尔大学材料科学与工程学院的樊姗编写。全书的统稿和审定工作由樊姗完成。

本书在编写过程中参考了大量的书籍和文献资料,已在本书末尾列出来。本书内容除另有说明外,均来源于参考文献,因此,书中不再一一注明。

由于编者水平有限,书中难免有不当之处,敬请读者批评指正。

本书得到以下基金项目的资助:国家自然科学基金项目(51303087),2018 年度黑龙江省省属高等学校基本科研业务费科研项目(植物性食品加工技术特色学科

专项) (YSTS XK201870、YSTS XK201871), 黑龙江省教育厅科学技术研究项目 (12541896、12531773), 齐齐哈尔大学 2018 年大学生创新创业训练计划项目 (201810232126、201810232071), 特对以上基金管理部门对我们给予的支持表示感谢!

编者

目 录

第1章 石墨烯的基础知识	1
1.1 石墨烯的历史	1
1.2 石墨烯的结构	4
1.3 石墨烯的性质	6
第2章 石墨烯的制备方法	12
2.1 自顶向下法	12
2.2 自底向上法	30
第3章 石墨烯的表面功能化	33
3.1 石墨烯的共价键功能化	33
3.2 石墨烯的非共价键功能化	40
3.3 纳米粒子功能化石墨烯	47
3.4 杂原子掺杂功能化石墨烯	55
第4章 石墨烯材料的表征手段	70
4.1 扫描电子显微镜	70
4.2 透射电子显微镜	76
4.3 原子力显微镜	83
4.4 扫描隧道显微镜	89
4.5 拉曼光谱	93
4.6 红外光谱	102
4.7 紫外-可见光谱	105
4.8 X射线光电子能谱	107
第5章 石墨烯在超级电容器中的应用	110
5.1 超级电容器概述	112
5.2 石墨烯基超级电容器电极材料	116
第6章 石墨烯材料在锂离子电池中的应用	150
6.1 石墨烯在锂离子电池负极材料中的应用	152
6.2 石墨烯在锂离子电池正极材料中的应用	156
第7章 石墨烯材料在燃料电池中的应用	160
7.1 石墨烯储量在燃料电池中的应用理论基础	161
7.2 石墨烯材料在燃料电池中的应用	162
参考文献	185

第 1 章 石墨烯的基础知识

1.1 石墨烯的历史

什么是石墨烯呢? 要回答这个问题, 我们得先了解一下什么是碳元素。在人类生活的世界中有一种元素占据着重要的地位, 地球上硬度最大的物质——钻石, 与硬度很小的固体——石墨, 都是由这种元素构成的, 它就是碳元素。碳元素是从哪里来的呢? 天体物理学的一种理论认为, 宇宙起始于约 137 亿年前的大爆炸(大爆炸理论)。这种理论可以为我们解释碳元素的由来。大爆炸理论认为爆炸发生后会引起理论上的基础粒子(夸克)经由核聚变进而形成质子和中子, 质子和中子再进一步核聚变形成一些较轻的原子核(^2H 、 ^3He 、 ^4He 和小部分 ^7Li)。大爆炸后, 宇宙开始不间断地向外扩张, 相应的宇宙内的温度和压强则快速降低, 这时在星际空间内通过核聚变会进一步产生一些更重的元素。另外, 相对原子质量为 5 和 8 的元素不能够稳定存在, 大爆炸形成的高丰度元素(即 ^1H 和 ^4He) 不会通过核聚变产生相应的持久性重元素。所以, 大爆炸理论可以解释那些相对原子质量小于 7 的元素的起源。

大质量恒星进化过程中会合成更重的元素, 英国物理学家 Burbidge 据此首先提出了相对原子质量大于 7 的元素合成的模型。他认为, 随着恒星的不断进化, 恒星核内的氢(H)会经核聚变反应逐步转化为氦(He)。因此, 在恒星核内 H 的丰度会逐渐降低。当核聚变产生的热能逐渐冷却, 恒星就会在其重力的作用下开始向其内部塌陷。如图 1-1 所示, 这种向内的塌陷增加了恒星内部温度和压强。当达到某一特殊条件时, 两个 ^4He 原子会聚合成一个 ^8Be 原子并释放出 γ 射线。然后, ^8Be 原子会继续与另外一个 ^4He 原子聚合, 从而形成一种崭新的元素——碳(C)。这就是著名的合成碳元素的 3 氦过程。

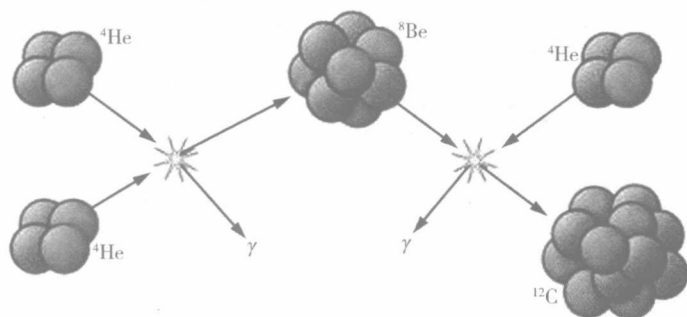


图 1-1 3 氦过程形成碳的示意图

^3H 过程与 ^{12}C 、 ^4He 和 ^8Be 之间的能量共振有很大的联系,在 1952 年之前这种能量关系的具体数值是不能够进行计算的。霍伊尔以 ^{12}C 在宇宙中大量分布作为依据,提出了 ^{12}C 中有共振存在。碳元素是目前人类已知的所有元素中能够形成化合物种类最多的元素,目前已知的纯有机化合物就有近 1000 万种,而理论上能够由碳元素构成的有机化合物可以说是无法计量的。目前,地球上已发现的所有的生物都是碳基生物,包括人类在内都是以碳和水为基础的。因为在构成生命的基本单元氨基酸中,连接氨基与羧基的是碳元素,所以称作碳基生物。

碳在元素周期表中位于第二周期 IV A 族,是排名第六的元素,其相对原子质量为 12,原子核最外层有 4 个电子。碳原子最外层电子轨道排满为 8 个电子,因此碳元素可以呈现出多种化学价态 ($-4, -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4$)。因此,在有机化合物分子中碳元素可以形成单键、双键和三键等多种化学键。碳单质的构成和种类同样丰富多彩。目前发现的碳的同素异形体已经有数十种,比如金刚石、蓝丝黛尔石、石墨、黄蜡石、碳气凝胶、无定形碳、汞黝矿结构碳、碳纳米管、碳纳米泡沫以及 C_{60} 、 C_{70} 、 C_{76} 、 C_{82} 、 C_{84} 等。

1985 年英国化学家 Harry Kroto 等人在氦气流中以激光汽化石墨合成了一种由 60 个碳原子组成的截角二十面体,其分子中包含 12 个碳五边形和 20 个碳六边形。因其形状似英国足球而被称为“足球烯”。由于美国建筑学家 Fuller 经常采用类似的建筑结构,因此 C_{60} 又叫作富勒烯。 C_{60} 的出现激起了有关碳的同素异形体的研究热潮,理论计算得出了许多碳元素可能存在且具有稳定结构的同素异形体的分子式。如图 1-2 所示,假如把 C_{60} 这个“足球”从当中“打开”,中间还可以再加入 10 个碳原子,这样就构成了 C_{70} 分子。

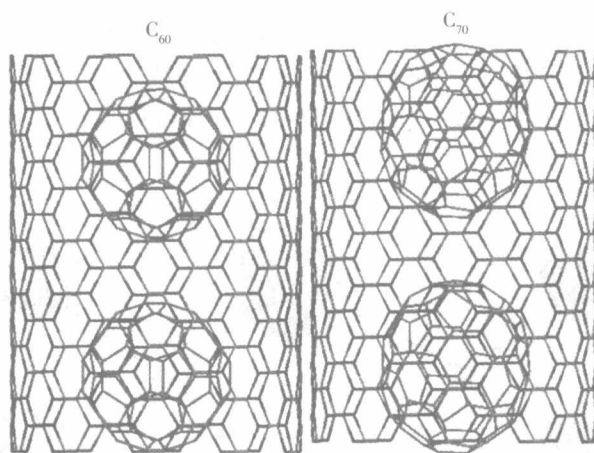


图 1-2 C_{60} 和 C_{70} 的结构示意图

在富勒烯研究的推动下,1991 年日本电气股份有限公司 (NEC) 基础研究所的物理学家 Iijima 不断打开“足球烯”塞进碳原子,直到最终许多碳原子形成了一个长长的

管子,这就是著名的碳纳米管。金刚石是世界上最坚硬的矿物质,也是碳的一种同素异形体,其硬度高的原因是碳原子之间都是靠共价键相结合的。而石墨是碳的另一种同素异形体,由于其具有层状结构,并且层与层之间以范德瓦耳斯力相结合,相比于金刚石的共价键来说要弱很多,因此其硬度远远比不上金刚石,是最软的矿物之一。

石墨是碳元素在高温、高压下形成的分布最广的变质矿产,是由富含有机质或碳元素的沉积岩经过区域变质作用而成的。石墨最常见于大理岩、片岩、片麻岩等矿石中(图1-3)。另外,煤炭经过高温热变质作用也可以部分形成石墨矿石,而少量石墨则可以在火成岩中找到。由于石墨片层内部为碳六元环稳定结构,而片层间仅以范德瓦耳斯力相连接,因此其具有很多奇特的性能。例如,石墨具有较强的高温稳定性、较高的电导率和热导率、良好的润滑性、稳定的化学性质以及较强的可塑性等优点,一直在军事、民用、科学研究等多个领域内起着非常重要的作用。



图1-3 天然石墨矿石

石墨作为当代不可或缺的非金属材料,在工业生产和学术研究中具有“百变元素”的称号,无论是生活用品还是航天材料中都能看到它的身影。我国的石墨矿产资源分布广、储量大、质量优,在石墨产业的发展方面具有得天独厚的优势。美国地质勘探局2013年发布的数据显示,中国是当今世界上石墨出产量最高的国家,其中优质石墨的储量也占有较大的比重。我国的石墨矿产在各地均有分布,但主要集中在山东、内蒙古、黑龙江和湖南。其中黑龙江省是我国晶质石墨矿主要的蕴藏区和鳞片石墨的主要产地,石墨储量占中国的64%,在我国石墨产业中具有重要地位。

如图1-4所示,石墨是碳元素的一种同素异形体,它是由大量的单层碳原子膜堆叠在一起构成的晶体,在同一层碳原子膜中的碳原子以 sp^2 杂化的形式并以 σ 共价键彼此相连接。因此,石墨片层内部为大量的碳六元环结构,这种碳六元环结构的无限延伸构成了石墨的片层结构。在石墨片层中碳碳键的键长约为 $1.42\text{ \AA}$,该键长与原子晶体中共价键的键长相当,因此可以认为石墨是一种原子晶体。另外,石墨片层中的碳原子还会利用放出的电子和剩余的p轨道构成一个大的离域 π 键。因此,石墨晶体对电子的束缚是比较弱的,电子可以在晶体内部自由转移,这赋予了石墨较高的

导热性能和较低的电阻,晶体中电子的这种特性与金属晶体相吻合。所以,石墨还可以被划分为金属晶体。总而言之,石墨既具有原子晶体的一些特性又具有金属晶体的一些性质,它是一种混合晶体。

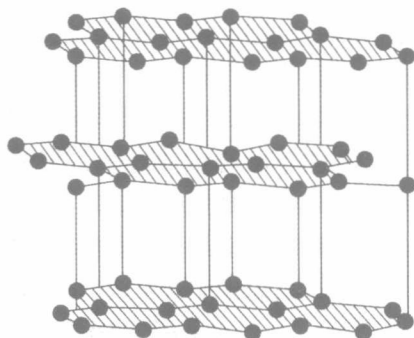


图 1-4 石墨的晶体结构

1.2 石墨烯的结构

简单来说,石墨烯是由单层碳原子所构成的二维晶体薄膜。从图 1-5 中可以看出,石墨烯通过不同的方式能够组成不同的石墨材料,例如:通过石墨烯薄膜的卷曲可以形成碳纳米管、通过石墨烯薄膜的翘曲可以构成足球烯、通过石墨烯薄膜的堆砌可以形成三维的石墨晶体。因此,石墨烯是构成其他石墨材料的基本单元。石墨烯的基本结构单元为有机材料中最稳定的碳六元环,是最理想的二维纳米材料。理想的石墨烯结构是一种平面六边形的二维空间点阵,可以看作是一层被剥离的石墨片层。在该点阵内部每个碳原子都是 sp^2 杂化,而剩余的第四个价电子形成了大的离域 π 键, π 电子可以比较自由地移动,这使得单层石墨烯具有优异的导电性。石墨烯的片层结构非常稳定,碳碳键的键长仅为 0.142 nm。同时,石墨烯内部的碳原子之间连接的韧性也很大,当施加外力于石墨烯时,片层结构会发生弯曲变形,使得碳原子不必进行重新排列就可以抵消外力,进而保持片层结构的稳定。这种稳定的晶格结构还赋予了石墨烯优秀的导热性能。

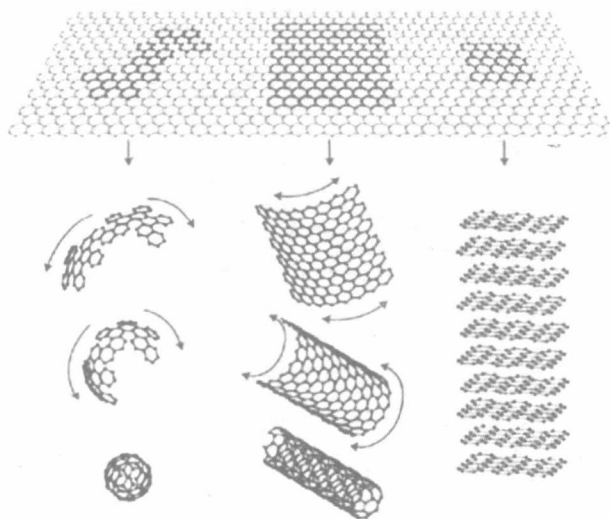


图1-5 石墨烯可以构成所有的石墨结构

目前,根据石墨烯与石墨电子性质的不同,石墨烯这个词用于泛指单层石墨烯、双层石墨烯和多层石墨烯。一般认为,单层石墨烯是以褶皱形式存在的。如图1-6所示,多层石墨烯则具有多种堆积方式,如ABA堆积方式、ABC堆积方式或混乱堆积方式。混乱堆积多层石墨烯的层间距一般大于0.342 nm,而晶态多层石墨烯的层间距为0.335 nm,因此,在较弱的层间力作用下混乱堆积的石墨烯中更容易产生石墨烯片层的旋转和变形。

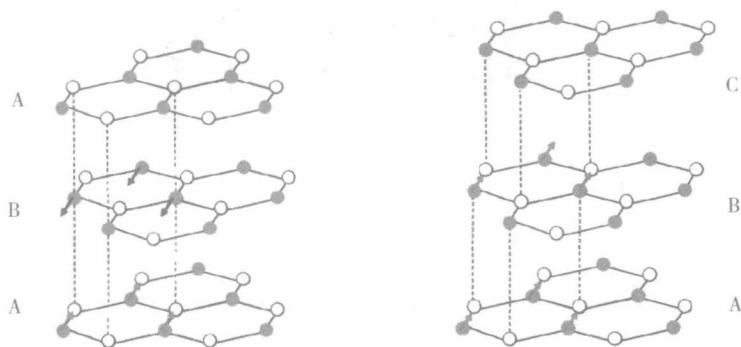


图1-6 多层石墨烯的堆积方式

单层石墨烯片层的边缘一般可分为扶手椅形和锯齿形两种结构(图1-7),这两种边缘结构导致石墨烯具有不同的电磁性质。扶手椅形边缘结构的石墨烯纳米带由于其宽度的不同,既可以具有金属性也可以具有半导体性;锯齿形边缘结构的石墨烯纳米带在其边缘具有局部自旋状态,从而表现出了一种半金属性能。大部分石墨烯都同时具有上述两种边缘结构。目前,研究人员正在努力寻找能够控制石墨烯边缘结构的合成方法,以使其适用于不同的应用领域。

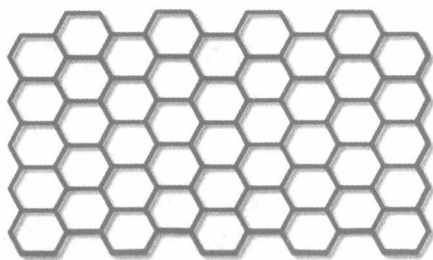


图 1-7 单层石墨烯边缘的结构

石墨烯被认为是目前已知的材料中最为坚固的一种材料,但人们发现三维结构的石墨烯材料似乎不具备这种强度。三维的石墨烯结构几乎完全中空,看起来有点像一块干燥的海绵,其密度仅为二维石墨烯的 5%。最近,Zhao 等人采用热压法,将大量的石墨烯薄片热压起来,形成了一种类似于硅藻土的复杂结构。这种结构被他们命名为“螺旋二十四面体”。这种三维石墨烯结构同时具有较大的比表面积和较高的强度(图 1-8)。

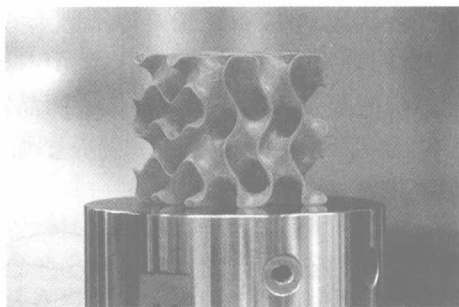


图 1-8 用于抗拉测试的三维打印的石墨烯结构样品

1.3 石墨烯的性质

石墨烯的结构决定了其具有很多十分优异的性质。石墨烯片层内碳原子的成键方式使石墨烯具有了比钢铁更高的强度,它的杨氏模量达到了 1.02 TPa,泊松比为 0.149,断裂强度达到了 130 GPa,是目前人类已知的力学性能最好的材料之一。经室温下测试,不同尺寸单层石墨烯的热导率为 $3000 \sim 5000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,是金刚石的两倍左右,远远高于其他导热材料。由于具有单层碳原子结构石墨烯的比表面积为 $2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,其光学性能也十分优异,单层石墨烯对可见光的反射率仅仅为 0.1%,经测量,1~5 层石墨烯的吸光度与其层数呈线性增长关系,该结果与理论计算值相符合。石墨烯的能带结构导致石墨烯同时具有金属特性和半导体特性,既可以被看作是费米面消失的金属,也可被看作是能带消失的半导体材料。经测量,石墨烯在室温下的电子迁移率为 $15000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,其载流子在 10^{13} cm^{-2} 浓度下在电子和空穴间持续调整,另外,常温下排除杂质散射的石墨烯的电子迁移率达到了 $200000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1}$

$\cdot \text{s}^{-1}$, 同时其电导率为 $7200 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 因此, 石墨烯是目前人类在室温条件下发现的电导率最高的物质。

1.3.1 石墨烯的电学性质

石墨烯独特的二维蜂窝状结构和电子结构决定了其优异的电学性能。石墨烯的蜂窝状结构可以看作是两个互相贯穿的三角形栅格。可以用 $2+1$ 维的狄拉克方程对其进行描述, 其中碳原子为 sp^2 杂化, 在杂化轨道中, 每个碳原子通过 σ 键与邻近的 3 个碳原子相连。早在 1947 年, Wallace 就使用理论计算的方法确定了石墨的能带结构。如图 1-9 所示, 单层碳原子厚度的石墨烯是零带隙的半导体材料, 所以, 在单层的石墨烯片层中电子与空穴的浓度相同。低温悬浮石墨烯的测试结果表明, 其载流子迁移率为 $200000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 而单壁碳纳米管的测试结果表明其载流子迁移率仅为石墨烯的 $1/2$; n 型 Si 的电子迁移率仅为石墨烯的 1% 左右。

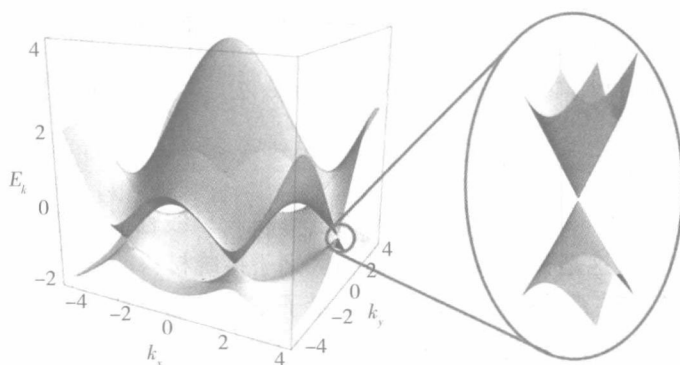


图 1-9 石墨烯电子能带结构图

目前石墨烯的制备技术还不是很完善, 要想制备均一完美的单层石墨烯还是一件不可能的事情, 因此, 目前最尖端的方法制备出的石墨烯都是由不同层数混杂的石墨烯构成的多晶混合物 (≤ 10 层)。然而, 多层石墨烯的电学性能也非常好。研究人员通过对多层石墨烯的晶畴和晶界进行调整, 成功实现了石墨烯电输运特性的优化。Park 等人的研究表明, 晶界和晶畴间具有良好连通性的多晶石墨烯可能具有均匀的电学性能, 可以与微机械剥离的石墨烯片层相媲美。他们还发现, 晶界嵌埋在晶畴中可以极大地改善材料的电导率。通过对生长条件的控制, 他们得到了不同形状的晶畴以及晶畴间的晶界 (图 1-10)。他们的研究表明, 虽然图 1-10(a) 的生长方式对晶畴的大小有一定的抑制作用, 但这种方式所得到的多晶的性能也非常优异, 与单晶石墨烯的差别较小, 均优于图 1-10(b) 和图 1-10(c) 的生长方式。

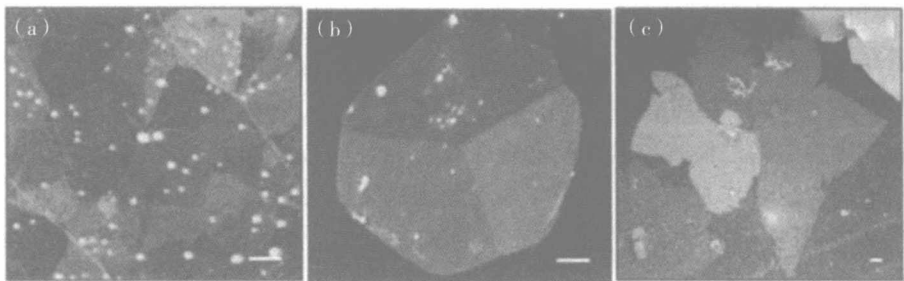


图 1-10 不同生长条件得到的晶畴的大小(a) 1 μm , (b) 10 μm , (c) 50 μm

总体来说,石墨烯的电学性质可以归纳为以下几点:(1)石墨烯中的电子在其碳六元环结构中进行传输时的有效质量消耗为零;(2)电子的传输被限制在了单层的石墨烯片层内部;(3)载流子近弹道传输;(4)石墨烯可在室温下展现其超强的电学性能。迄今为止,研究人员针对石墨烯的电学性能研究做了大量的工作,一些报道中还把石墨烯组装成了实际的电子元器件并取得了相当不错的成果。有关石墨烯电学特性的探讨和研究才刚刚起步,还有许多未知的领域需要探索,但笔者认为找到一种可以大批量、均一化、低成本制备单层石墨烯的方法才是解决所有石墨烯理论研究问题的关键。

1.3.2 石墨烯的光学性质

二维石墨烯布里渊区 K 点处电子的能量与波矢呈线性的色散关系,其载流子的有效质量消耗为零,这是石墨烯的电子结构区别于传统材料的一个显著特征。这种能带关系让石墨烯具有了超凡的物理性能,如量子霍尔效应和室温下的载流子近弹道传输等。如图 1-11 所示,在光学性质方面,单层石墨烯的透光率达到了 97.7%。另外,石墨烯可以在很宽的波长范围内对光进行吸收。当光子的频率(能量)上升到一定的数值时,电子的跃迁速率就会超过能级间的弛豫速率,在这种情况下基态与激发态之间的能级处于全充满状态,这时价带会被空穴填满,石墨烯对光子的吸收达到饱和,这种光学性能被称为饱和吸收。因此,石墨烯材料可以在光纤激光器等领域得到广泛的应用。

石墨烯的锥形能带结构中存在着狄拉克电子的超快动力学和泡利阻塞,这使得石墨烯还具有良好的非线性光学性质。完美的单层石墨烯在宽光谱范围内具有很强的光吸收,其光吸收值是相同厚度 GaAs 的 50 倍左右。另外,当入射光垂直于石墨烯片层表面入射时,石墨烯的反射率明显小于其光学透过率。据此可以推断,多层石墨烯的光学吸收率与石墨烯片层的厚度(层数)成正比。在一定的能量范围内,石墨烯片层结构中的电子能量与动量呈线性关系,所以电子可视为无质量的相对论粒子即狄拉克费米子。为了有效调节石墨烯的化学势,人们采用了化学掺杂或电学调控等手段,使石墨烯的光学透过性由“介质态”向“金属态”转变。当入射光的能量产生的电场与石墨烯片层内碳原子的外层电子发生共振时,石墨烯片层内的电子云相对于碳原子核的位置发生了偏移,并产生极化现象,由此会得到石墨烯的非线性光学性质。

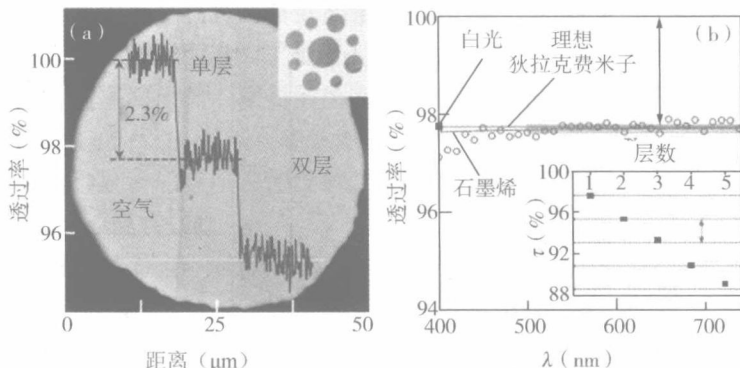


图 1-11 (a) 石墨烯及双层石墨烯部分覆盖的 50 mm 孔径的照片, (b) 单层石墨烯的透射谱图

综上所述,单碳原子层厚度的石墨烯的光吸收值为 2.3%,这表明光与石墨烯之间的相互作用不是很强。这样弱的光吸收会限制石墨烯在光学器件中的应用。为了解决这个问题,研究人员正在不断地尝试各种方法来增强光与石墨烯的相互作用。迄今为止,增强光与石墨烯相互作用的方法主要有以下三种:(1)通过激发表面等离子波增强光与石墨烯的相互作用;(2)通过在石墨烯上下增加光学振荡腔,使得光能够多次穿过石墨烯,进而增强光与石墨烯的相互作用;(3)将光引入 Si 波导中形成多次反射,增强光与石墨烯的相互作用。以上三种方法有着诸多优点,但是它们都会造成石墨烯宽带特性的损害。另外,这三种方法的制作工艺与操作都过于复杂。

1.3.3 石墨烯的力学性质

目前,杨氏模量、泊松比、抗拉强度等基本力学性能参数的测定是近年来石墨烯力学性能研究的热点内容。在石墨烯力学的理论研究过程中由于泊松比、杨氏模量、抗拉强度等力学性能参数是属于连续介质框架下的力学概念,石墨烯片层是由单层碳原子构成的,其厚度必须采用连续介质假设后计算其力学性能参数才有意义。因此采用不同的片层厚度确定方式,会得到不同的抗拉强度或杨氏模量等结果。在这些石墨烯力学性能的研究过程中,取石墨晶体的层间距 0.335 nm 的比较多。

在石墨烯力学性能的实验测试方面,由于石墨烯特殊的二维单原子层厚度结构,传统的测试方法很难得到石墨烯片层有效的力学性能参数。目前,石墨烯杨氏模量的实验测试主要是通过原子力显微镜和纳米压痕实验方法。Hone 等人利用原子力显微镜,通过纳米压痕方法测量了独立单层石墨烯薄膜的弹性性能和固有断裂强度。如图 1-12 所示,他们得到了压头压入深度与所施加的力的关系曲线,并借助连续介质力学分析,假设石墨烯厚度为 0.335 nm,测得石墨烯的杨氏模量为 1.02 TPa。Mceuen 等人使用原子力显微镜得到了小于 5 层的堆叠石墨烯的杨氏模量为 0.5 TPa。Gomez - Navarro 等人利用探针引诱变形方式,在假设石墨烯厚度为 1.0 nm 的前提下,测得通过化学氧化还原法制备得到的单层悬浮石墨烯的杨氏模量为 (0.25 ± 0.15) TPa,并发现其具有非常高的柔韧性。

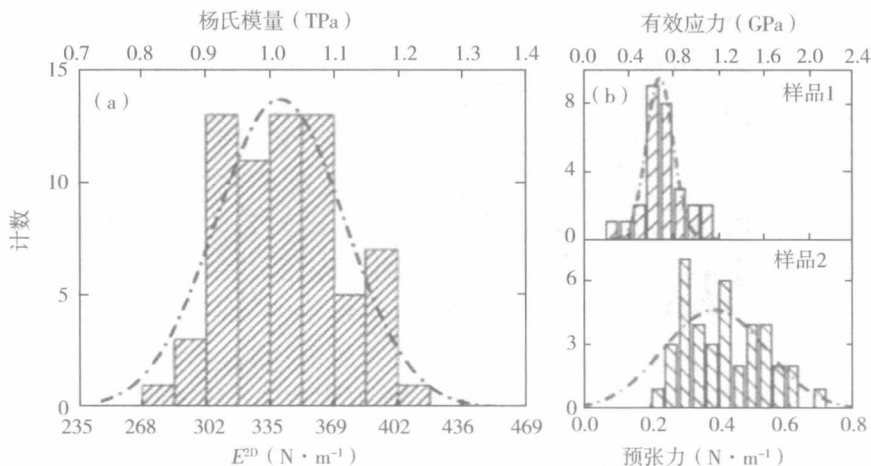


图 1-12 石墨烯的弹性测试结果

总体来说,石墨烯的力学研究在以下方面仍期待更多的突破:(1)石墨烯拉伸、压缩、剪切等基本力学行为的实验测试及其相关机制;(2)石墨烯在力、电、磁、热等多物理场条件下的复杂力学行为及相关机制;(3)多层石墨烯的力学性能;(4)化学掺杂、晶格缺陷等因素对石墨烯的力学性能的影响及相关机制。另外,目前以石墨烯增强的复合材料的力学性能远未达到人们的期望,如何有效控制界面的应力传递效率,增强界面区域的力学性能,进而实现复合材料功能化和高性能化,也是一个有待系统研究的课题。

1.3.4 石墨烯的热学性质

热导率又称导热系数,其定义为单位截面、单位长度的材料在单位温差下和单位时间内直接传导的热量。另外,热导率定义为单位时间内通过单位温度梯度的热量,单位为 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。当石墨烯与某种基底材料复合在一起时,两者之间会形成一个界面,该界面的传热性能对系统的导热性能有很大影响。这时,通常使用界面热导率或界面热阻来表征热量穿过两相材料界面的热导率和热阻。固体材料中传导热量的载体主要有电子、声子和光子,不同材料的导热机理是不同的,需要具体材料具体分析。金属材料的热传导载体是电子,介电材料一般是通过声子(即晶格振动)传播能量,在高温下光子导热将越来越重要。石墨烯片层内碳原子之间存在很强的共价键,这说明石墨烯的热传导载体是声子,也就是晶格的振动导热。影响声子导热的主要因素是声子的平均自由程,而声子平均自由程的大小由两个散射过程决定,它们分别是声子间碰撞引起的声子-声子散射以及声子与边界、晶界、杂质和缺陷等作用引起的缺陷散射。对于一个声子导热介质,存在着三种声子碰撞过程,分别为沿波传播方向的振动、横向振动和面外振动。对于完美的石墨烯薄膜来说,由于其只有单原子层厚度,在其二维平面的上下方向不存在声子散射,声子仅仅在平面内部传播。然而,由于石墨烯的片层大小是有限的,因此在其片层边缘存在着边界散射。由于声子具有较大

的平均自由程以及大部分热量是由低能量声子所传递的,因此,石墨烯的热导率会随着石墨烯片层尺寸的增大而增大。此外,声子散射会受到材料内部缺陷的影响,使得热导率随缺陷的增多而降低。而目前所有的石墨烯制备方法都不能很好地避免石墨烯晶格内大量缺陷的存在,所以石墨烯制备方法的研究还有很多工作要做。当前,通过数值模拟和实验获得的单层石墨烯的热导率高达 $6000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 远远高于其他已知的材料。

总之,关于石墨烯的各项性能研究才刚刚开始,尤其是我国科学家在该领域起步较晚,因此需要我国各学科、各领域的人员积极投身到石墨烯的研究热潮中来,力争在国际上占有一席之地,为实现石墨烯的实际应用奠定科学和理论基础。