



Graphene: Fundamentals and Emergent Applications

石墨烯：基础及新兴应用

Jamie H. Warner Franziska Schäffel 著
Alicja Bachmatiuk Mark H. Rummeli

付磊 曾梦琪等 译



科学出版社

石墨烯：基础及新兴应用

Graphene: Fundamentals and Emergent Applications

Jamie H. Warner Franziska Schäffel 著
Alicja Bachmatiuk Mark H. Rummeli

付 磊 曾梦琪 等 译

科 学 出 版 社

北 京

图字: 01-2014-2458 号

内 容 简 介

石墨烯是由单层碳原子构成的理想二维原子晶体, 在未来的纳电子器件与集成电路、柔性电子器件、超灵敏传感器等新型电子器件的构建中有广阔的应用前景。本书就石墨烯的研究现状和未来发展趋势进行了全面而深入的介绍, 内容涉及石墨烯的结构和基本物理化学性质、制备技术、表征方法以及潜在应用。

本书可作为从事石墨烯研究工作的科研人员, 尤其是刚刚涉猎该领域的研究生的入门书籍。

Graphene: Fundamentals and Emergent Applications

Jamie H. Warner, Franziska Schäffel, Alicja Bachmatiuk, Mark H. Rümmeli

ISBN: 978-0-12-394593-8

Copyright © 2013 by Elsevier. All rights reserved.

Authorized Simplified Chinese translation edition published by the Elsevier (Singapore) Pte Ltd and China Science Publishing & Media Ltd.

Copyright © 2014 by Elsevier (Singapore) Pte Ltd.

All rights reserved.

本书简体中文版由 Elsevier (Singapore) Pte Ltd. 授予中国科技出版传媒股份有限公司在中国大陆地区(不包括香港、澳门以及台湾地区)出版与发行。未经许可之出口, 视为违反著作权法, 将受法律之制裁。

本书封底贴有 Elsevier 防伪标签, 无标签者不得销售。

图书在版编目(CIP)数据

石墨烯: 基础及新兴应用/(英)沃纳(Warner, J. H.)等著; 付磊等译.
—北京: 科学出版社, 2014

书名原文: Graphene: Fundamentals and Emergent Applications

ISBN 978-7-03-042034-3

I. ①石… II. ①沃… ②付… III. ①石墨-纳米材料-研究
IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 225404 号

责任编辑: 孙 芳/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>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015 年 1 月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2015 年 1 月第一次印刷 印张: 24 1/4 插页: 2

字数: 465 000

定价: 150.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

原著者中文版序

自 2004 年 Geim 教授和 Novoselov 教授剥离出石墨烯后，其令人惊叹的性质激发了人们对这一材料的强烈兴趣。石墨烯由六方蜂巢晶格排列的碳原子组成，仅有一个原子层厚。由于“对二维材料石墨烯的开拓性研究”，他们获得了 2010 年的诺贝尔物理学奖。

对石墨烯的狂热也引发了人们对其他二维材料如六方氮化硼、硅烯、过渡金属氧化物、过渡金属二硫化物、石墨烷以及氟化石墨烯的兴趣。石墨烯的应用研究正在兴起，包括低成本海水淡化、高强度复合承重材料、高频晶体管、太阳能电池、传感器、锂离子电池和超级电容器等诸多方面。

为了更好地理解石墨烯优异的理化性质，实现批量和高质量的制备，并发展其应用，大量的人力物力被投入到这种材料的研究中。世界上大多数的研究机构 and 高校中都至少有一个团队在研究石墨烯，而一些大型的半导体公司如 IBM 和三星也对石墨烯及其类似物开展了大量的研究。近来，中国作为科学研究领域的一股新生力量，也对这个令人兴奋的领域进行了深入的探索。

简而言之，石墨烯是一种十分重要的材料，大多数高校已将它纳为研究生的必修课程。希望本书能全方位地提供关于石墨烯的前沿基础知识，从而帮助本科生和研究生快速入门。石墨烯的研究正处于巅峰时期，无论何时加入这个领域都能享受到极大的乐趣，同时我们希望本书能让年轻研究者对这个迷人的材料产生浓厚的兴趣。

我们非常感谢付磊教授把这本书翻译成中文。付磊教授的研究团队长期致力于石墨烯的 CVD 法可控合成及其应用探索。近年来，他们在石墨烯的可控制备方面取得了诸多令人瞩目的突破。

我们非常荣幸这本书能被翻译成中文，希望本书能助您在石墨烯领域有一个良好的开端。

Mark H. Rümmeli, Alicja Bachmatiuk

德国莱布尼茨固态与材料研究所

Franziska Riethmüller, Jamie H. Warner

英国牛津大学

译 序

石墨烯是碳材料家族的又一个传奇，已经演绎出长达十年的研究热潮，目前仍无降温的迹象。石墨烯淘金热的先驱者 Geim 和 Novoselov 于 2010 年获得诺贝尔物理学奖，距离其发表第一篇石墨烯论文仅仅六年的时间。构成地球上所有已知生命基础的碳元素，又一次惊动了世界，瑞典皇家科学院当年发表的诺贝尔奖新闻稿如是说。

当然，石墨烯是当之无愧的。作为由 sp^2 杂化碳原子网状连接而成的最薄的二维原子晶体材料，石墨烯拥有无与伦比的特性。石墨烯中的载流子迁移率远高于传统的硅材料，室温下本征迁移率高达 $200\ 000\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ，而典型的硅场效应晶体管的电子迁移率仅约 $1000\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。石墨烯拥有已知材料中最高的热导率[约 $5000\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$]、极高的杨氏模量(1.06TPa)和断裂应力(约 130GPa)，以及巨大的比表面积($2630\text{m}^2/\text{g}$)，加之其良好的柔韧性和透光性，使其成为过去十年的超级明星材料。石墨烯在高性能复合材料、柔性显示与柔性电子器件、电化学储能、光通信、超高频电子器件、光电检测与传感器件等诸多领域显示出广阔的应用前景，受到国际上的广泛重视。中国是石墨烯研究大国，拥有一支庞大的石墨烯研究队伍。目前，中国科学家发表的学术论文总数已超过美国，跃居世界第一位。中国在石墨烯的产业化研发方面也有可圈可点的表现，在锂离子电池、手机触摸屏等领域已进入量产阶段。毋庸置疑，石墨烯研究已经逐渐走出象牙塔，进入产业化阶段。在未来二十年间，石墨烯制品将陆续走进人们的生活。

诚然，理想和现实之间还存在着很大的距离。一方面，实验室获得的石墨烯材料存在着很多结构上的缺陷，其实测性质远未达到理想值。即便是较成熟的化学气相沉积方法制备的高质量石墨烯，通常也是由大量的单晶畴区构成的多晶薄膜，最大畴区尺寸刚刚达到厘米级，层数及其堆积结构的控制更是有待解决的难题。另一方面，石墨烯的淘金热毕竟只有十年的历史，总体上仍处于初级阶段，尚需时日去挖掘，去深化认识，同时需要更多的石墨烯迷们加入这一淘金行列。正因如此，有关石墨烯的系统性介绍书籍就显得格外重要，这部译著可望满足众多读者的需求。尽管已有中文石墨烯学术著作出版，该书的特色还是非常鲜明的。该书内容包括石墨烯的结构、基本性质、制备方法、表征技术及各种应用等五个基本单元，很好地概括了过去十年间人们在石墨烯研究领域的知识积淀，特

别适合于低年级研究生和刚刚踏入石墨烯领域的研究人员。该书作者用了近三分之一的篇幅介绍石墨烯的结构和基本性质，使读者能够很好地理解石墨烯的魅力及其根源所在，做到知其然，亦知其所以然，这一点对于入门者来说极为重要。过去十年来，石墨烯的制备方法研究发展迅速，人们已经建立了机械剥离法、化学剥离法、还原石墨烯氧化物法、化学气相沉积法、SiC 表面外延生长法、自下而上的有机合成法等多种各具特色的实验方法。该书第 4 章详细介绍了这些实验制备方法，对于初学者和从事石墨烯制备工作的研究人员都具有参考价值。该书作者花费了很多笔墨介绍石墨烯的表征技术，涵盖了光学显微成像技术、拉曼光谱技术、扫描和透射电子显微镜、扫描隧道显微镜和原子力显微镜、霍尔迁移率和场效应迁移率的测量方法。这些都是较为成熟的石墨烯材料的实用表征方法，对入门者快速掌握石墨烯表征技术大有裨益。最后一章中作者概况性地介绍了石墨烯的诸多应用，包括电子器件和自旋电子学、透明导电薄膜、自支撑石墨烯膜、NEMS、电化学储能和超级电容器、超强石墨烯复合材料等，基本上反映了该领域的应用研发现状。总而言之，该书不失为石墨烯领域的一部简明、系统的入门读物，我愿意向读者隆重推荐。

须强调指出的是，该书译者是石墨烯领域的专家，多年来一直从事该领域的研究工作，因此对原著内容的翻译把握得非常到位，从内容和文字上都反映出译者的深厚功底。相信广大读者会喜欢这部译著，也希望该书的出版对中国的石墨烯研究有所助益。

中国科学院院士

北京大学化学与分子工程学院教授



2014 年 8 月 1 日

前 言

碳是元素周期表中最具魅力的元素，近三十年来，碳纳米材料(富勒烯、碳纳米管、石墨烯)一直是科技创新的前沿领域。石墨烯是由单层碳原子构成的理想二维晶体，具有独特的量子效应和电学特性，在未来的纳电子器件与集成电路、柔性电子器件、超灵敏传感器等新型电子器件的构建中具有广阔的应用前景。

在国际碳纳米材料的研究领域，中国科学家一直占据着重要的地位，中国科学院、北京大学、清华大学、中国科技大学、南开大学、厦门大学和武汉大学等众多单位在碳纳米材料的制备、理论和应用方面都取得了一些有国际影响的独具特色的研究成果。国家有关部门高度重视石墨烯的研究，科技部 973 计划、863 计划、纳米重大研究计划、国家自然科学基金等对此均有部署。我国科研人员发表的相关研究论文超过 11 000 篇，约占石墨烯研究论文总数的 1/3，反映了国内石墨烯研究的活力和实力。

武汉大学先进纳米材料实验室自成立以来，一直致力于高质量石墨烯的可控制备及其应用探索。在开展石墨烯科研工作的过程中，发现国内目前缺乏全面介绍石墨烯结构、性质、制备、表征和应用的书籍。而本书的原著是一本内容全面且通俗易懂的介绍石墨烯的入门书籍，现将其翻译成中文并推荐给国内读者，希望本书有助于国内从事相关领域研究的科研人员尤其是刚刚涉猎该领域的研究生快速把握石墨烯研究的全貌。

本书由 16 位石墨烯一线科研人员共同翻译，具体分工如下：第 1~3 章，曾梦琪；第 4 章，张琴、胡雪波、卢文静；第 5 章，谭丽芳、薛迎辉；第 6 章，王娇、张涛。全书由付磊统稿、审校，曾梦琪、张涛、薛迎辉和卢文静负责全书的校对，陈林锋负责处理插图，张琴负责整理工作。此外，戴博雅、王禹正、郭景星、马旻昊、刘津欣和李飞也参与了本书的相关工作，在此一并致谢。

整个翻译过程远比预想的困难，但经过实验室全体成员的不懈努力，终于完成了这一艰难的任务。所谓“善始者实繁，克终者盖寡”，感谢整个翻译团队的精诚合作，得以让翻译工作圆满完成。

由于译者水平有限，本书难免有翻译不当之处，加之石墨烯的研究日新月异，本书部分内容可能无法反映最新的研究现状，恳请读者批评指正。

目 录

原著者中文版序

译序

前言

第 1 章 引言	1
1.1 关于本书	2
参考文献	3
第 2 章 石墨烯及类似物的原子结构	4
2.1 石墨烯	4
参考文献	8
2.2 双层、三层及少层石墨烯	10
参考文献	11
2.3 石墨烯与碳纳米管之间的关系	12
参考文献	15
2.4 其他层状二维晶体	17
2.4.1 引言	17
2.4.2 氮化硼纳米片层	18
2.4.3 过渡金属二硫化物	20
2.4.4 过渡金属氧化物	23
2.4.5 硅烯	24
2.4.6 石墨烯氧化物和还原石墨烯氧化物	27
2.4.7 石墨烷和氟化石墨烯	29
参考文献	30
2.5 纳米结构的石墨烯	35
2.5.1 引言	35
2.5.2 通过刻蚀技术实现石墨烯的图案化	36
2.5.3 石墨烯的声化学切割	40
2.5.4 通过各向异性选择性刻蚀的对石墨烯进行晶体学结构化	41
2.5.5 通过“拉开”碳纳米管来制备石墨烯纳米带	44

2.5.6 自下而上地制备石墨烯纳米结构	46
参考文献	48
第3章 石墨烯的性质	52
3.1 电学性质	52
3.1.1 引言	52
3.1.2 石墨烯的能带结构	52
3.1.3 石墨烯输运实验	54
参考文献	59
3.2 石墨烯的化学性质	62
3.2.1 引言	62
3.2.2 石墨烯的共价官能化	63
3.2.3 石墨烯的非共价官能化	68
3.2.4 总结	70
参考文献	71
3.3 石墨烯的电子自旋性质	73
3.3.1 引言	73
3.3.2 石墨中的自旋和磁性	74
3.3.3 石墨烯中的自旋和磁性	75
3.3.4 总结	81
参考文献	81
3.4 石墨烯的力学性质	83
3.4.1 弹性能和本征强度	83
3.4.2 石墨烯的黏附、撕裂和爆裂	86
3.4.3 缺陷和结构修饰对力学性质的影响	86
3.4.4 石墨烯衍生物	87
3.4.5 石墨烯基复合材料	92
参考文献	93
3.5 石墨烯的热学性质	95
3.5.1 热导率	96
参考文献	104
第4章 石墨烯的制备方法	107
4.1 机械剥离	107
4.1.1 机械剥离方法简介	107
4.1.2 微机械剥离法	108
4.1.3 机械剥离石墨	110

4.1.4 机械碾磨石墨	111
4.1.5 总结	111
参考文献	112
4.2 化学剥离	113
4.2.1 化学剥离法简介	113
4.2.2 化学剥离法综述	114
4.2.3 不同类型的石墨	122
4.2.4 不同类型的溶剂	122
4.2.5 不同类型的超声	123
4.2.6 如何表征化学剥离的石墨烯	124
4.2.7 其他二维晶体	126
4.2.8 总结	126
参考文献	126
4.3 还原石墨烯氧化物	128
4.3.1 石墨烯氧化物	128
4.3.2 石墨烯氧化物的化学还原	130
4.3.3 石墨烯氧化物的热处理	131
4.3.4 石墨烯氧化物的电化学还原	132
4.3.5 总结	133
参考文献	134
4.4 由分子前驱体自下而上合成石墨烯	135
4.4.1 引言	135
4.4.2 溶液法	136
4.4.3 溶液化方法	136
4.4.4 溶剂热合成法和声波降解法	137
4.4.5 化学热方法	138
4.4.6 石墨烯氧化物纳米片的自组装	141
参考文献	141
4.5 使用催化金属的化学气相沉积	143
4.5.1 引言	143
4.5.2 化学气相沉积(CVD)基础	144
4.5.3 基底的选择	144
4.5.4 基底的前处理	145
4.5.5 在镍和铜上生长石墨烯	146
4.5.6 早期生长	149

4.5.7 氢气在 CVD 反应中的作用	152
4.5.8 石墨烯-其他金属和合金	152
4.5.9 偏析方法	153
参考文献	154
4.6 在非金属上 CVD 合成石墨烯	157
4.6.1 引言	157
4.6.2 非金属作为催化剂时需要考虑的问题	158
4.6.3 非金属作为催化剂用于石墨烯的 CVD 法生长	158
4.6.4 金属辅助方法	161
4.6.5 非金属催化剂制备碳纳米墙(直立的石墨烯)	162
4.6.6 等离子增强 CVD 的基础	163
4.6.7 纳米墙或纳米片的制备	163
4.6.8 无基底 PECVD 制备石墨烯片	164
4.6.9 在表面用固体碳源制备石墨烯	164
参考文献	166
4.7 在 SiC 上外延生长石墨烯	169
4.7.1 引言	169
4.7.2 反应方案	170
4.7.3 成核和生长	171
4.7.4 在 SiC(0001)面外延生长石墨烯	171
4.7.5 面对面生长	172
4.7.6 激光诱导生长外延石墨烯	173
4.7.7 在 SiC(000 $\bar{1}$)面外延生长石墨烯	174
4.7.8 通过 SiC 的分子束外延生长石墨烯	175
4.7.9 在立方 SiC/Si 晶片上制备石墨烯	176
4.7.10 通过 SiO ₂ 的碳热还原制备石墨烯	176
4.7.11 以 SiC/金属混合体系制备石墨烯	176
参考文献	177
4.8 石墨烯的转移	179
4.8.1 引言	179
4.8.2 将机械剥离的石墨烯转移至任意基底上	179
4.8.3 将金属上以 CVD 法生长的石墨烯转移至任意基底上	181
4.8.4 转移 SiC 上生长的石墨烯	184
4.8.5 任意基底上生长的石墨烯的通用转移法	186
4.8.6 总结	187

参考文献	187
第 5 章 表征技术	189
5.1 光学显微术	189
参考文献	195
5.2 拉曼光谱学	196
参考文献	201
5.3 扫描电子显微技术	203
参考文献	208
5.4 透射电子显微镜	209
5.4.1 引言	209
5.4.2 原子分辨成像和原子尺度光谱	210
5.4.3 表面污染	212
5.4.4 通过(S)TEM 检测石墨烯层数	214
5.4.5 石墨烯缺陷的表征	217
5.4.6 石墨烯边缘的表征	222
5.4.7 石墨烯的 TEM 原位操纵	225
参考文献	226
5.5 电子衍射	230
5.5.1 引言	230
5.5.2 通过电子衍射确定层数	231
5.5.3 观察石墨烯的形貌	233
5.5.4 堆垛顺序的判断和旋转堆垛层错的鉴别	235
5.5.5 低能电子衍射	239
参考文献	241
5.6 扫描隧道显微镜	243
5.6.1 扫描隧道显微镜简介	243
5.6.2 石墨的 STM 研究	244
5.6.3 金属基底上石墨烯的 STM 研究	245
5.6.4 绝缘基底上石墨烯的 STM 研究	250
5.6.5 总结	251
参考文献	252
5.7 原子力显微镜	254
5.7.1 引言	254
5.7.2 不同表面上的石墨烯	256
5.7.3 石墨烯氧化物的 AFM 研究	258

5.7.4 AFM 作为研究和设计物理性质的工具	258
参考文献	263
5.8 霍尔迁移率和场效应迁移率	264
5.8.1 霍尔效应	264
5.8.2 石墨烯的霍尔迁移率的测定	265
5.8.3 石墨烯场效应迁移率的测定	267
5.8.4 迁移率最大化	268
5.8.5 总结	271
参考文献	272
第 6 章 石墨烯的应用	274
6.1 电子器件	274
6.1.1 引言	274
6.1.2 金属氧化物半导体场效应晶体管	274
6.1.3 石墨烯 MOSFET	276
6.1.4 打开带隙	277
6.1.5 应变工程带隙	278
6.1.6 电场诱导双层石墨烯产生带隙	278
6.1.7 石墨烯纳米带	278
6.1.8 其他技术	279
6.1.9 迁移率的优化	279
6.1.10 沉积高- κ 栅极绝缘层从而实现低金属接触	280
6.1.11 石墨烯用于 CMOS 中的可行性	281
6.1.12 射频电子器件	281
6.1.13 新型场效应晶体管的设计	282
6.1.14 气体传感器	283
6.1.15 计量学与欧姆的定义	283
参考文献	284
6.2 自旋电子学	290
6.2.1 引言	290
6.2.2 使用碳纳米管的磁致电阻	291
6.2.3 石墨烯制成的磁致电阻	294
6.2.4 总结	300
参考文献	300
6.3 透明导电电极	301
参考文献	311

6.4 石墨烯在纳机电系统中的应用	315
6.4.1 NEMS 的驱动、探测和品质因数	315
6.4.2 石墨烯机电共振器	317
参考文献	324
6.5 自支撑石墨烯膜	325
6.5.1 自支撑石墨烯作为显微镜载物片	326
6.5.2 石墨烯作为电子束无催化剂制备石墨烯的模板	330
6.5.3 以自支撑的石墨烯作为亚纳米级的反式电极膜	332
6.5.4 自支撑石墨烯的渗透性	333
参考文献	334
6.6 石墨烯在能源领域的应用	336
6.6.1 石墨烯材料在超级电容器中的应用	336
6.6.2 石墨烯在电化学双层电容器中的应用	337
6.6.3 石墨烯在赝电容器中的应用	339
6.6.4 石墨烯材料在锂离子电池中的应用	341
6.6.5 石墨烯材料在燃料电池中的应用	342
6.6.6 石墨烯材料在太阳能电池中的应用	343
参考文献	345
6.7 超强石墨烯复合材料	349
6.7.1 石墨烯复合材料	350
6.7.2 非原位聚合	351
6.7.3 原位聚合	356
参考文献	357
索引	360
彩图	

第 1 章 引 言

Jamie H. Warner

2010 年诺贝尔物理学奖授予给了曼彻斯特大学的 Geim 和 Novoselov, 以奖励他们对二维材料石墨烯的开拓性研究。细心的读者会发现获奖理由并未使用“发现”意味的字眼, 这是因为石墨烯究竟是谁发现的仍存在争议。自从日本 NEC 公司的 Iijima 于 1991 年发表了那篇触发碳纳米管研究的里程碑式的论文^[1], 人们对于碳纳米管的发现也有过类似的争论。相对而言, Curl 爵士, Kroto 和 Smalley 因发现富勒烯而获得 1996 年的诺贝尔化学奖, 则争议不大。

虽然佐治亚理工大学的 Heer 指出诺贝尔奖评审委员会在科学背景资料方面存在大量事实错误, 但不可否认的是, Novoselov 等发表于 2004 年和 2005 年的论文确实促使石墨烯的研究风靡全球^[2,3]。由曼彻斯特的研究组发展的胶带机械剥离法制备石墨烯具有简单、高效和廉价的特性, 从而迅速被世界各地的研究组所采用。正是这种简便性赋予了石墨烯研究足够的动力, 使其以令人瞩目的速度发展。虽然这种技术早已应用于裂解石墨的扫描隧道显微镜研究, 但是从未用于石墨烯优良电学性质的研究。

de Heer 关于石墨烯的开拓性工作应该得到认可, 他的研究组独立地利用碳化硅合成了石墨烯, 并完成了单层石墨烯电学性质的测定^[4]。在 2004 年, Novoselov 等的工作发表之前^[2], de Heer 就已经意识到石墨烯将会带来奇迹。他的研究组报道了超薄外延石墨薄膜的二维电子气特性, 并开启了一条通向大规模制备石墨烯纳米电子器件的道路^[4]。2005 年, 哥伦比亚大学 Kim 的研究组发表了对石墨烯量子霍尔效应和 Berry 相的观测结果并对此进行进一步研究, 在发现石墨烯令人惊异的电子学特性上作出了诸多重要的贡献^[5]。他们制备石墨烯的方法和 Novoselov 在 2004 年所报道的类似。美国德州大学奥斯汀分校的 Ruoff 教授也一直致力于发展化学气相沉积法制备石墨烯, 该方法采用金属为催化剂, 这对石墨烯的商业价值至关重要。石墨烯研究领域有非常多的领军人物, 在此无法一一列举。在这里, 对所有在石墨烯研究上作出贡献、获得广泛科学影响并帮助建立和完善各个领域的年轻的或资深的学者表示感谢。

石墨烯领域的蓬勃发展离不开碳纳米管和富勒烯领域的学者, 是他们将自己的兴趣投向了这个新的领域。表征石墨烯的仪器和方法通常与碳纳米管的类似, 如透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)、电子器件的构筑、衍射和

拉曼光谱。这些方法快速提升了我们对于这种新型二维晶体特性的理解，或许会发现石墨烯的新特性。

石墨烯是构筑富勒烯、碳纳米管和石墨结构的基本单元，但是它在最后才被研究，考虑到它分离的简易性，这着实令人惊异。许多不从事石墨烯研究的人质疑它是否被过分夸大了，类似的质疑也曾发生在富勒烯(1985年)和碳纳米管(1991年)的研究上，因为它们缺乏实际应用，并且未对人们的生活带来改变。富勒烯、碳纳米管和石墨烯之间最大的差异是在制备方面。除了 C_{60} 和 C_{70} ，大量制备高纯富勒烯仍颇具挑战性。富勒烯的一些最有趣的和最有用的特性需要靠掺杂或者添加分子官能团来实现，但是这也大大增加了高效液相色谱分离的时间，导致其价格昂贵。与石棉纤维类似，吸入碳纳米管也对人体有害，因此备受批评。学者需要开展更多的研究以确认碳纳米管中残留金属催化剂的毒性。尽管碳纳米管在单器件水平上表现出优异的性能，但是碳纳米管还存在手性混杂的问题，这使其同时具有半导体和金属的电子传输行为，从而严重限制了其在电子器件方面的应用。碳纳米管作为一维纳米线的最佳代表，对其的深入研究仍将继续。石墨烯制备上的挑战似乎已经解决，采用碳化硅和化学气相沉积法制备的石墨烯已被证实可以满足电学应用的要求，而化学剥离法制备的石墨烯则适用于基于溶液过程的铸件喷涂和聚合物共混等方面。为了使石墨烯能更有效地投入应用，必须使其附着于其他材料的表面，尤其是半导体纳米材料。在不久的将来，研究者们极有可能可以找到廉价制备高质量石墨烯的方法。也许正是这个原因使得石墨烯先于碳纳米管获得了诺贝尔奖，尽管碳纳米管也显示出了十分优良的电学和力学性能，并牢牢吸引了世界上众多学者的关注长达十多年。

1.1 关于本书

本书是为高年级本科生和低年级研究生以及所有初踏入石墨烯领域的人而编写，旨在全面地介绍关于石墨烯各方面的基础必备知识。每章都相对独立，当然一定程度上也会有些许重叠。在过去的九年里，该领域的发展欣欣向荣，想要全面地涵盖所有已经发表的工作几乎是不可能的，因此，本书只能有限地就这个领域中一些关键的发现进行讨论。本书首先描述了石墨烯的原子结构，因为这从本质上决定了石墨烯的性质。其次，也对单层、双层、三层和少层石墨烯以及它们堆垛时采用的AB-Bernal堆垛和三角晶系堆垛方式进行了讨论。本书还对石墨烯和碳纳米管的关系进行了探讨，即将石墨烯卷曲为圆筒状就得到了碳纳米管。一旦了解了原子结构，我们就能对石墨烯的性质进行描述，如电学性质、化学性质、自旋性质、机械强度和热学性质。正是这些优良的性能让大家对石墨烯产生了极强的兴趣。

任何实验研究人员都需要知道如何获得石墨烯，对于理论科学家而言，了解

石墨烯是如何制备的,对材料的结构能有怎样的预期以及各种制备方法的局限性,都是十分重要的。本书在第4章中对石墨烯的制备方法进行了总结,包括曼彻斯特“透明胶带”机械剥离法、液相化学剥离法、使用分子前驱体的自下而上的化学法、化学气相沉积法和碳化硅外延生长法。此外,在任意想要的基底上得到石墨烯也非常重要,因此书中会有一个章节介绍怎样把石墨烯转移到任意基底上,研究者们通常会将石墨烯转移到绝缘基底上或将石墨烯悬空于基底上。

投稿论文在被审阅时,不够理想的表征往往会大大降低论文被接受的概率。因此有效的表征是证实所陈述观点的一个关键因素,这样才能从实验结果得出正确的结论。因此我们鼓励使用多种技术对材料进行表征,每种表征都是一块拼图,拼在一起就可以得到一个强有力的结论。我们无法在本书中涵盖所有表征技术,故而建议有需要的读者进一步了解本书中没有介绍的用于表征石墨烯的角分辨光电子能谱和X射线光电子能谱。

在第6章,我们对石墨烯七个重要的有应用前景的领域进行了综述:电子器件、自旋电子学、透明导电电极(TCE)、纳米机电系统(NEMS)、自支撑膜、能源和超强复合材料。其中,石墨烯在电子器件领域的优异表现得到了最为广泛的关注。但是,石墨烯没有带隙,这是其取代硅电子商用产品过程中最具挑战性的难题之一。对于石墨烯而言,构筑高频电子器件比逻辑器件更适合。石墨烯TCE已经被用于制造触摸屏,且其耐久度较在柔性基底上的钢锡氧化物(ITO)的表现更为出色。石墨烯的薄层电阻过高是限制其应用的一个主要因素,但在不久的将来,通过置换掺杂、插层和多层化来进行进一步的材料设计有望解决这个问题。

希望本书能使初识石墨烯的读者有所收获,并给石墨烯研究注入更大的活力。时间会说明石墨烯最终能否实现人们对它的期待,但是目前石墨烯的研究正处于巅峰时期,无论你何时加入这个领域都能享受到极大的乐趣。

参考文献

- [1] Iijima S, Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354: 56-58.
- [2] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666-669.
- [3] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, et al. Two-dimensional atomic crystals. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2005, 102: 10451-10453.
- [4] Berger C, Song Z, Li T, Li X, et al. Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108: 19912-19916.
- [5] Zhang Y, Tan Y W, Stormer H L, et al. Experimental observation of the quantum hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature*, 2005, 438: 201-204.