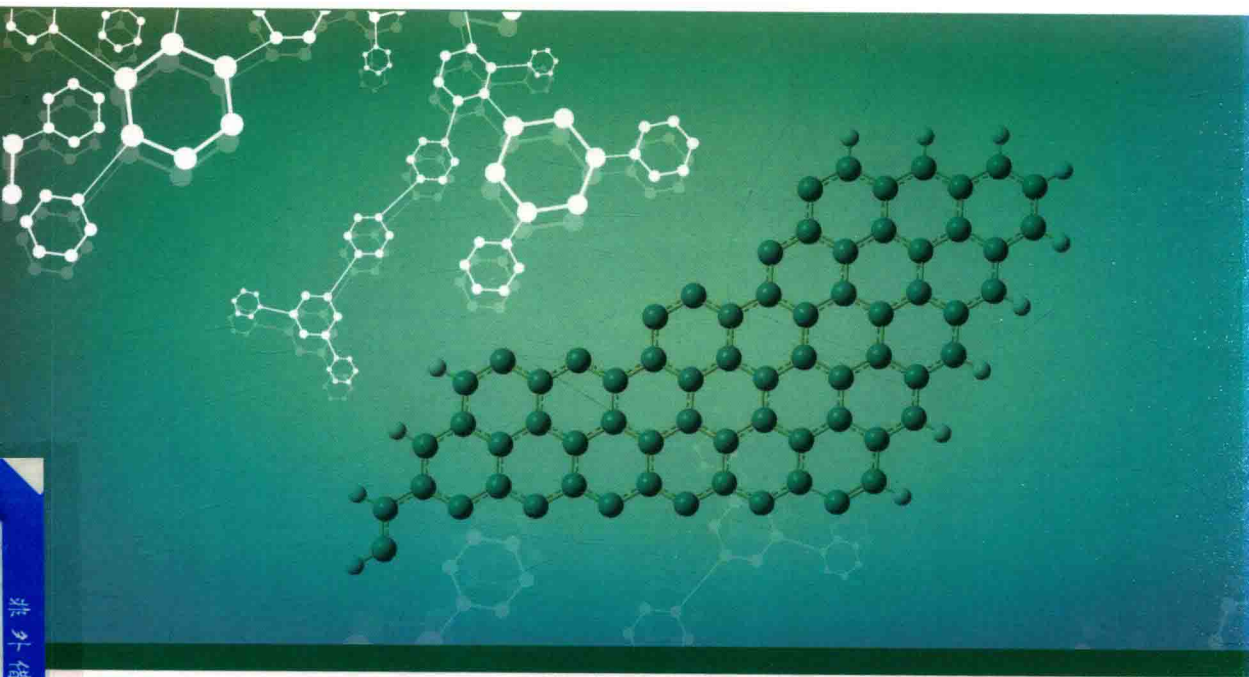


中国石墨烯技术与产业发展概况

高 云 杨晓丽 © 主编



非外借



科学技术文献出版社
SCIENTIFIC AND TECHNICAL DOCUMENTATION PRESS

中国石墨烯技术与 产业发展概况

主 编 高 云 杨晓丽

副主编 任红轩

编委 马晓璇 齐 颖 郑 萌



科学技术文献出版社
SCIENTIFIC AND TECHNICAL DOCUMENTATION PRESS

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

中国石墨烯技术与产业发展概况 / 高云, 杨晓丽主编. —北京: 科学技术文献出版社, 2017.11

ISBN 978-7-5189-3589-5

I. ①中… II. ①高… ②杨… III. ①石墨—纳米材料—研究—中国 ②石墨—纳米材料—高技术产业—研究—中国 IV. ① TB383 ② F426.75

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 281125 号

中国石墨烯技术与产业发展概况

策划编辑: 周国臻 责任编辑: 周国臻 责任校对: 张咧咧 责任出版: 张志平

出 版 者 科学技术文献出版社
地 址 北京市复兴路15号 邮编 100038
编 务 部 (010) 58882938, 58882087 (传真)
发 行 部 (010) 58882868, 58882874 (传真)
邮 购 部 (010) 58882873
官 方 网 址 www.stdp.com.cn
发 行 者 科学技术文献出版社发行 全国各地新华书店经销
印 刷 者 虎彩印艺股份有限公司
版 次 2017 年 11 月第 1 版 2017 年 11 月第 1 次印刷
开 本 710×1000 1/16
字 数 79千
印 张 7
书 号 ISBN 978-7-5189-3589-5
定 价 68.00元



版权所有 违法必究

购买本社图书, 凡字迹不清、缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责调换

2004年,石墨烯的问世引起了全世界的广泛关注。石墨烯凭借其极好的导电性、导热性和透光性,成为新材料领域耀眼的“明星”。美国、欧洲、日本、韩国纷纷提供大规模专项资金,用于石墨烯的研究,三星、苹果、谷歌、通用等国际巨头争相进行专利布局。各主要国家均发布了石墨烯支持计划与政策,掀起石墨烯研究开发及产业促进的热潮。

我国拥有丰富的石墨资源,利于抢占石墨烯产业发展的制高点。我国出台的《关于加快石墨烯产业创新发展的若干意见》中指出:到2020年底石墨烯产业的发展重点、目标和路线图。2016年3月“十三五”规划中也提出了积极开展石墨烯等基础研究与技术积累。各项政策均在积极引导石墨烯产业创新发展,助推传统产业改造提升、支撑新兴产业培育壮大、带动材料产业升级换代,让石墨烯在众多应用领域大显身手。

本书从产业角度出发,重点梳理了发达国家石墨烯产业发展情况、中国石墨烯产业与技术发展现状及知名企业和科研团队,在此基础上,分析了我国石墨烯行业目前面临的挑战,并且凝练出了行业发展建议。

本书的出版得到了北京市科委“北京石墨烯技术与产业协同创新机制研究”软课题的大力支持。由于作者水平有限,本书存在不足之处,望国内外各行专家、学者不吝赐教。

一、碳纳米材料简介	1
(一) 迷人的碳材料	1
(二) 重要的碳纳米材料	2
1. 富勒烯	3
2. 碳纳米管	4
3. 金刚石	5
(三) 新成员石墨烯	5
二、颠覆性材料石墨烯	8
(一) 诺贝尔奖级科学发现	8
(二) 开辟材料新种类	9
(三) 集优异性能于一身	11
1. 卓越的力学性能	12
2. 出众的光学性能	12
3. 超大的比表面积	12
4. 独特的电学性能	13
5. 优异的热学性能	13
6. 出色的柔性	13
7. 其他特性	13
8. 等待发现的新特性	14

(四) 潜在的变革性影响	14
1. 颠覆性技术	14
2. 新一轮工业革命	16
三、石墨烯材料的制备及检测	19
(一) 制备方法概览	19
(二) 粉体制备方法	20
1. 微机械剥离法	20
2. 氧化还原法	20
(三) 薄膜制备方法	21
1. 化学气相沉积法	21
2. SiC 分解法	22
(四) 检测方法概览	22
1. 光学显微镜和 SEM 表征	23
2. 透射电子显微镜表征	23
3. 原子力表征及图像分析	24
4. 拉曼光谱	24
5. 红外光谱表征	25
6. XPS 表征	26
7. 紫外-可见光谱分析	26
8. X 射线衍射分析	27
四、石墨烯产业概述	28
(一) 产业总体发展情况	28
1. 产业规模	28
2. 行业特点	29

3. 发展趋势	29
(二) 石墨烯产业生命周期	31
1. 产业生命周期	31
2. 技术炒作周期	33
3. 技术就绪指数	37
(三) 石墨烯技术路线图	39
(四) 石墨烯产业链全景	55
(五) 石墨烯相关产品	56
1. 石墨烯粉体相关产品	57
2. 石墨烯薄膜领域产品	58
五、国际石墨烯技术和产业发展情况	61
(一) 主要国家与地区石墨烯相关战略规划	61
1. 美国	62
2. 欧盟	63
3. 英国	63
4. 德国	64
5. 日本	64
6. 韩国	65
(二) 国际石墨烯产业发展现状	65
(三) 国际石墨烯技术及产业进展情况	66
六、中国石墨烯技术和产业发展情况	69
(一) 中国石墨烯相关战略规划	69
1. 国家政策	69
2. 地方政策	71

(二) 中国石墨烯科研情况	71
1. 学术论文发表情况	71
2. 专利申请情况	72
(三) 中国石墨烯产业发展现状	75
1. 我国石墨烯市场规模	76
2. 产业园	77
(四) 中国石墨烯产业技术及产业进展情况	79
1. 石墨烯材料制备技术取得进展	79
2. 石墨烯下游应用实现破冰	81
七、石墨烯知名企业及科研机构	83
(一) 国际知名企业	83
(二) 国内知名企业	85
1. 上市公司	85
2. 非上市公司	87
(三) 国际知名科研机构及团队	89
1. Andre Geim 课题组 (英国曼彻斯特大学) ...	89
2. Ethan 课题组 (美国西北大学材料科学与 工程学院)	89
3. 戴宏杰课题组 (美国斯坦福大学)	90
4. Ruoff 课题组 (美国 + 韩国)	90
(四) 国内知名科研机构及团队	90
1. 北京大学刘忠范院士团队	90
2. 清华大学范守善院士团队	91
3. 中国科学院金属研究所成会明院士团队	91
4. 清华大学魏飞教授团队	92

5. 清华大学石高全教授团队	92
6. 中国科学院化学研究所刘云圻院士团队	93
7. 国家纳米科学中心智林杰团队	93
8. 北京理工大学曲良体教授团队	94
9. 中航工业航材院戴圣龙团队	94
10. 天津大学化工学院杨全红教授	95

八、石墨烯行业工作思路与建议

96

(一) 面临挑战	96
1. 应用开发与投入资源不足	96
2. 关键性核心技术有待突破	96
3. 公共研发、技术转化与信息交流平台亟待 建立	97
4. 产业规范引导亟须加强, 加快石墨烯行业 标准化进程	97
(二) 发展建议	97
1. 在导入期大力开展石墨烯应用研究, 保持 与世界齐头并进	97
2. 发挥政府引导作用, 强化战略支撑与保障	98

参考文献

100

一、碳纳米材料简介

（一）迷人的碳材料

材料是人类文明进步的基石和里程碑，自人类有历史记载以来，材料一直是人类发展各个时代的一个烙印。从“旧石器时代”“新石器时代”“青铜器时代”到“铁器时代”，都是以材料来命名的，工具和材料的使用创造了人类的现代社会，因此材料、信息、能源被称为现代文明的三大支柱。

碳材料作为一种重要的材料种类，在人类发展史上起到了非常重要的作用。碳元素虽然只是 110 多种元素当中的一种，但却是自然界中最重要、分布广泛的元素，也是使人着迷的元素之一。碳是生命的基础，一切动、植物体中的有机质，包括蛋白质、脂肪、淀粉、糖类，都是碳的化合物，都离不开碳。碳在元素周期表中排第 6 位，是 IVA 族中最轻的元素。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的形式，形成各种各样的化合物。人类发展出以碳为主要构成元素的有机化学科学，并由此开发出塑料、化学纤维、橡胶、香料、染料、药物等合成材料。截至 2015 年，美国《化学文摘》上登记的化合物总数突破 1 亿，其中绝大多数是碳的化合物，这些合成材料为人类创造了一个绚丽多彩的新世界。

元素周期表																		0	18	电子层	0族	电子数																		
1	1 H 氢 1.008																	2	He 氦 4.003	K	2																			
2	3 Li 锂 6.941	4 Be 铍 9.012	原子序数 元素名称 注*的是 人造元素										5 B 硼 10.81	6 C 碳 12.01	7 N 氮 14.01	8 O 氧 16.00	9 F 氟 19.00	10 Ne 氖 20.18	L	8	2																			
3	11 Na 钠 22.99	12 Mg 镁 24.31	13 Al 铝 26.98	14 Si 硅 28.09	15 P 磷 30.97	16 S 硫 32.06	17 Cl 氯 35.45	18 Ar 氩 39.95	元素符号，红色 指放射性元素										19 K 钾 39.10	20 Ca 钙 40.08	21 Sc 钪 44.96	22 Ti 钛 47.87	23 V 钒 50.94	24 Cr 铬 52.00	25 Mn 锰 54.94	26 Fe 铁 55.85	27 Co 钴 58.93	28 Ni 镍 58.69	29 Cu 铜 63.55	30 Zn 锌 65.41	31 Ga 镓 69.72	32 Ge 锗 72.64	33 As 砷 74.92	34 Se 硒 78.96	35 Br 溴 79.90	36 Kr 氪 83.80	M	8	2	
4	19 K 钾 39.10	20 Ca 钙 40.08	21 Sc 钪 44.96	22 Ti 钛 47.87	23 V 钒 50.94	24 Cr 铬 52.00	25 Mn 锰 54.94	26 Fe 铁 55.85	27 Co 钴 58.93	28 Ni 镍 58.69	29 Cu 铜 63.55	30 Zn 锌 65.41	31 Ga 镓 69.72	32 Ge 锗 72.64	33 As 砷 74.92	34 Se 硒 78.96	35 Br 溴 79.90	36 Kr 氪 83.80	37 Rb 铷 85.47	38 Sr 锶 87.62	39 Y 钇 88.91	40 Zr 锆 91.22	41 Nb 铌 92.91	42 Mo 钼 95.94	43 Tc 锝 98.00	44 Ru 钌 101.1	45 Rh 铑 101.07	46 Pd 钯 106.4	47 Ag 银 107.9	48 Cd 镉 112.4	49 In 铟 114.8	50 Sn 锡 118.7	51 Sb 锑 121.8	52 Te 碲 127.6	53 I 碘 126.9	54 Xe 氙 131.3	N	18	8	2
5	37 Rb 铷 85.47	38 Sr 锶 87.62	39 Y 钇 88.91	40 Zr 锆 91.22	41 Nb 铌 92.91	42 Mo 钼 95.94	43 Tc 锝 98.00	44 Ru 钌 101.1	45 Rh 铑 101.07	46 Pd 钯 106.4	47 Ag 银 107.9	48 Cd 镉 112.4	49 In 铟 114.8	50 Sn 锡 118.7	51 Sb 锑 121.8	52 Te 碲 127.6	53 I 碘 126.9	54 Xe 氙 131.3	55 Cs 铯 132.9	56 Ba 钡 137.3	57-71 La-Lu 镧系	72 Hf 铪 178.5	73 Ta 钽 180.9	74 W 钨 183.8	75 Re 铼 186.2	76 Os 锇 190.2	77 Ir 铱 192.2	78 Pt 铂 195.1	79 Au 金 197.0	80 Hg 汞 200.6	81 Tl 铊 204.4	82 Pb 铅 207.2	83 Bi 铋 209.0	84 Po 钋 (209)	85 At 砹 (210)	86 Rn 氡 (222)	O	18	8	2
6	55 Cs 铯 132.9	56 Ba 钡 137.3	57-71 La-Lu 镧系	72 Hf 铪 178.5	73 Ta 钽 180.9	74 W 钨 183.8	75 Re 铼 186.2	76 Os 锇 190.2	77 Ir 铱 192.2	78 Pt 铂 195.1	79 Au 金 197.0	80 Hg 汞 200.6	81 Tl 铊 204.4	82 Pb 铅 207.2	83 Bi 铋 209.0	84 Po 钋 (209)	85 At 砹 (210)	86 Rn 氡 (222)	87 Fr 钫 (223)	88 Ra 镭 (226)	89-103 Ac-Lr 锕系	104 Rf 𨭈 (261)	105 Db 𨭉 (262)	106 Sg 𨭊 (266)	107 Bh 𨭋 (264)	108 Hs 𨭌 (277)	109 Mt 𨭍 (270)	110 Ds 𨭎 (285)	111 Rg 𨭏 (288)	112 Cn 𨭐 (285)	过渡元素									
7	87 Fr 钫 (223)	88 Ra 镭 (226)	89-103 Ac-Lr 锕系	104 Rf 𨭈 (261)	105 Db 𨭉 (262)	106 Sg 𨭊 (266)	107 Bh 𨭋 (264)	108 Hs 𨭌 (277)	109 Mt 𨭍 (270)	110 Ds 𨭎 (285)	111 Rg 𨭏 (288)	112 Cn 𨭐 (285)																												
元素周期表																		注：相对原子质量取自2001国际原子量表，并全部取4位有效数字。																						
元素周期表																		王金龙制作																						

图 1-1 元素周期表中碳元素的位置

(二) 重要的碳纳米材料

纳米科技兴起于 20 世纪后期，目前已经成为当代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受到全球的关注。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。

得益于纳米科技的快速发展，20 世纪 80 年代以来，富勒烯、纳米管和石墨烯等一系列碳纳米材料被发现，使碳材料这一传统材料焕发出新的生机。随着研究的不断深入，碳纳米材料在人类生产和生活中正显示出越来越多的、不可替代的重要作用，成为纳米科学，乃至材料学中活跃的研究领域之一。

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。其重要同素异形体包括零维的富勒烯、一维的碳纳米管、二维的石墨烯和石墨炔、三维的金刚石和石墨等。碳元素除了以上单质存在形式外，还有多种其他

单质存在形式，碳原子可以以一种非结晶和无序的形式构成无定形碳，包括玻璃态碳及活性炭等。

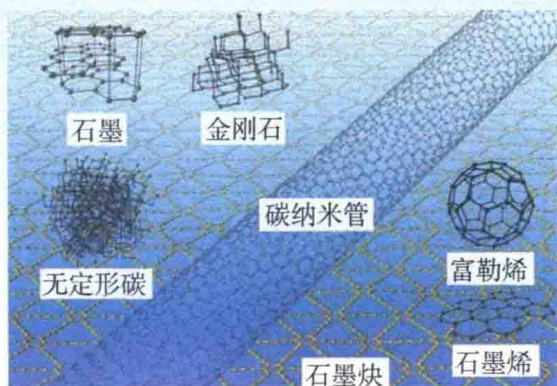


图 1-2 碳元素的基本形式

1. 富勒烯

富勒烯 (Fullerene) 是一种完全由碳组成的中空分子，呈球形或管状。第 1 个被发现的富勒烯分子是 C_{60} ，由 60 个碳原子组成，包含 20 个六元环和 12 个五元环，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。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。同时， C_{60} 的发现也开启了对碳元素和碳纳米材料广泛而又深入研究的新时代，对纳米材料科学与技术的发展起到了极大的推动作用。由于这一发现，罗伯特·科尔 (Robert F. Curl Jr.)、哈罗德·沃特·克罗托 (Harold W. Kroto) 和理查德·斯莫利 (Richard E. Smalley) 被授予 1996 年的诺贝尔化学奖。富勒烯的潜在应用方向虽然很多，但目前商业化生产和应用尚未成熟。

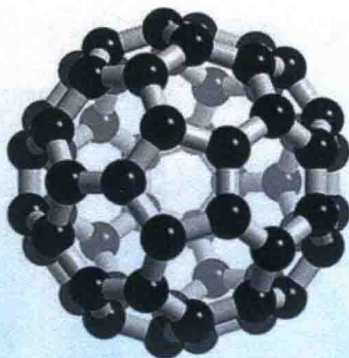


图 1-3 富勒烯结构示意图

表 1-1 富勒烯的优异性能

优异性能	说明
分子稳定	抗辐射和化学腐蚀，25℃时，C ₆₀ 分解需要 2000 年
高抗压性	C ₆₀ 分子具有笼状结构，抗压性比所有粒子都强，C ₆₀ 的耐压性远比金刚石高
导电性好	能导电，导电性比铜强，重量只有铜的 1/6
高硬度、高韧性	硬度比钻石还大，韧性（延展性）比钢强 100 倍
具有光限效应	C ₆₀ 、C ₇₀ 分子具有光限效应。即当光流量较小时，其溶液是透明的；但是当强光超过阈值强度以后，溶液立即变成不透明

2. 碳纳米管

碳纳米管(Carbon nanotube)是由碳原子形成的管状结构分子，其直径从几百皮米(pm)到几十纳米(nm)，可分为单壁碳纳米管、双壁碳纳米管和多壁碳纳米管，是当前重要的一维纳米材料之一。由于其特殊结构，碳纳米管具有许多优异的力学、电学和化学性能。目前，碳纳米管的宏量制备已经可以通过电弧法和化学气相沉积法（CVD）等方法来实现。与此同时，碳纳米管也在某些应用领域实现了应用。例如，手机触摸屏、锂离子电池的导电添加剂和复合材料的增强剂，这些应用主要采用多壁碳纳米管，因为多壁碳纳米管具有较低的成本及较好的分散性。而目前，对于微电子领域来说，碳纳米管的结构可控性和产品纯度尚未能满足要求，还需要进一步研究。

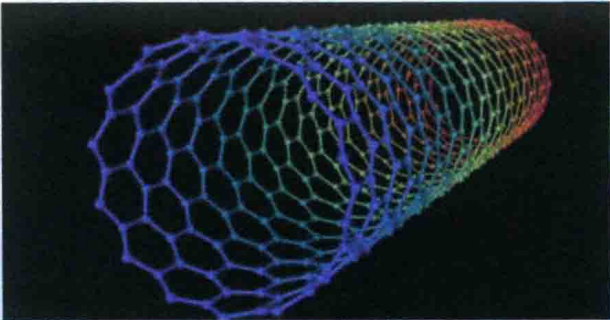


图 1-4 碳纳米管结构示意图

表 1-2 碳纳米管的优异性能

优异性能	说明
高硬度、高强度	硬度与金刚石相当，却拥有良好的柔韧性，可以拉伸。抗拉强度达到 50 G~200 GPa，是钢的 100 倍，密度却只有钢的 1/6
导电性好	具有良好的电学性能，当管径小于 6 nm 时，可以被看成具有良好导电性能的一维量子导线
高导热性	具有良好的传热性能，沿着长度方向的热交换性能很高，可以合成各向异性的热传导材料。在复合材料中掺杂微量的碳纳米管，其热导率将可能得到很大改善
其他性能	具有光学和储氢等其他良好的性能，正是这些良好的性质使碳纳米管被认为是理想的聚合物复合材料的增强材料

3. 金刚石

金刚石是目前在地球上发现的众多天然存在物中最坚硬的物质，俗称“金刚钻”。也就是我们常说的钻石的原身，它是一种由碳元素组成的矿物，是自然界由单质元素组成的粒子物质，是碳的同素异形体。纳米金刚石顾名思义就是金刚石的纳米化，它的制造，特别是应用，是近年来各国科学家的热门研究课题。纳米金刚石早在 30 多年前就已被研制出来，但其应用过去局限于做聚晶、抛光剂等磨料、磨具领域。随着人们对纳米金刚石性质认识的深化，纳米金刚石已在润滑油、金属镀膜、磁性记录系统、生物医学等领域获得应用，并且应用领域还在不断扩展。

(三) 新成员石墨烯

石墨烯是由碳原子组成的单原子厚度二维材料，其内部的碳原子以六角型的蜂巢晶格结构排列。它一直被认为是假设性的结构，因为这种结构的热力学性质不稳定，在室温下会迅速分解或拆解，因此无法单独稳定存在。直至 2004 年，英国曼彻斯特大学物理学家安德烈·海姆和康斯坦丁·诺沃肖洛夫首次成功地从

石墨中分离出稳定的单层石墨烯，两人也因此获得 2010 年的诺贝尔物理学奖。在现实中，石墨烯本身并不是一个平整的平面，而是具有一定程度的褶皱，将总自由能最小化，因此可以稳定存在。石墨烯集多种优异性能于一身，其具有惊人的迁移率、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、超高的机械强度和高的热导率等，在电子信息、新能源、航空航天和柔性电子等领域展现了巨大的发展潜力。

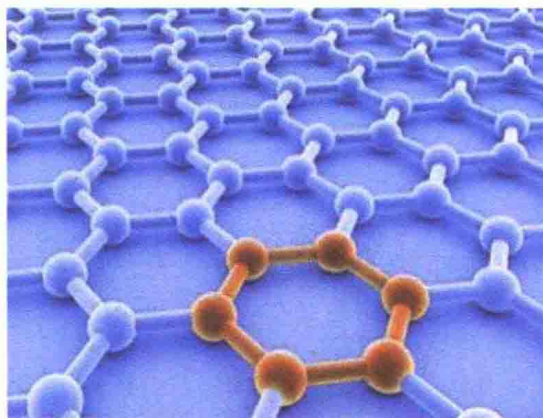


图 1-5 石墨烯结构示意图

石墨烯还可以被视为一系列碳材料的基本组成单元。首先，碳纤维可以看成是许多小的石墨片层卷曲形成的圆柱棒，第一根碳纤维是在 1879 年由托马斯·爱迪生制造出来的，作为灯泡发光用的灯丝。第二个组成结构则是富勒烯，在 1985 年通过脉冲激光汽化石墨合成出来，它可以看成是具有一定形状的石墨烯缠绕闭合构成的零维材料。作为零维材料，富勒烯不能在不改变性能的前提下，在任意维度添加原子。在富勒烯形式的 C_{60} 中，石墨烯晶格中的 60 个碳原子组成的六边形，被五边形所取代，形成了球体形状。接下来的组成结构是碳纳米管，可以看成是非常小的碳纤维，其中包括多壁碳纳米管和单壁碳纳米管。多壁碳纳米管的合成广泛引用 Sumio Iijima 在 1991 年的成果，使用类似于合成富勒烯的激光烧蚀法。随后，在 1993 年单壁碳纳米管被合

成出来，由两个不同的科研小组完成，日本 NEC 公司的 Ijima 和 Ishibashi，以及美国 IBM 贝尔实验室的科学家们。碳纳米管可以被看成由单层石墨烯卷曲成环构成，它只能实现在一维方向增加原子而不改变材料性能，因此，被称为一维材料。对于石墨来说，这种三维材料可以看成是很多单层石墨烯通过层层堆叠形成。层与层之间具有较弱的范德华力，因此，可以从块状石墨中剥离出单层石墨烯。

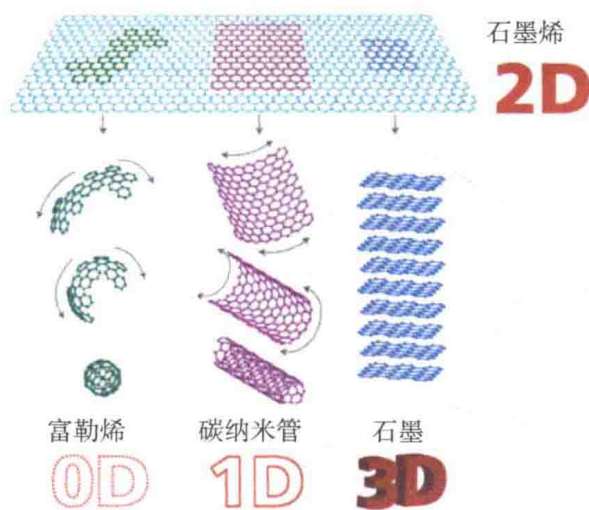


图 1-6 石墨烯是构成多种纳米碳材料的基本组件

二、颠覆性材料石墨烯

（一）诺贝尔奖级科学发现

石墨烯虽然从发现到获得诺贝尔奖仅有 6 年的时间。但是早在 100 多年前，相关的研究就开始了。最早对于类石墨烯的研究是在 1859 年，Benjamin Brodie 合成了氧化石墨烯。随后在 1970 年，Grant Blakely 等人在金属表面上实现了石墨烯的生长。1975 年，Van Bommel 首次在碳化硅上实现了外延石墨烯的生长。第一次通过显微镜观察到石墨烯的是 Ulrich Hoffmann 和 Hanns-Peter Boehm，早在 1962 年，这两位科学家就通过透射电子显微镜观测到石墨烯。1986 年，Boehm 则首次引入了“石墨烯”的定义。

对于石墨烯的理论研究也已有 60 多年的历史。最早是由 P. R. Wallace 进行的，这成为了解石墨烯宏观电学性能的起点。然而，对于真实世界中是否存在石墨烯一直是受到怀疑的。一个主要原因是，70 年前，Landau 和 Peierls 提出严格意义上的二维材料从热力学角度来说是不稳定的，所以不能存在。在 1973 年，这个理论变成了 Mermin-Wagner 定理，其中指出二维材料，如石墨烯，很小的能量消耗就可以产生长程波动。

直到 2004 年，Konstantin S.Novoselov 和 Andre K.Geim 通过简单地使用胶带剥离石墨薄片，直到仅剩下一个原子层厚度，这证实了单层石墨烯可以稳定独立地存在。该成果在著名学术期刊《科学》杂志上发表，这成为石墨烯行业的里程碑事件。如理论预测一样，平整的碳原子层处于不稳定的状态，所以，实际中一个完美的单层石墨烯，存在大量的起伏和褶皱。这些结构中的起伏和