

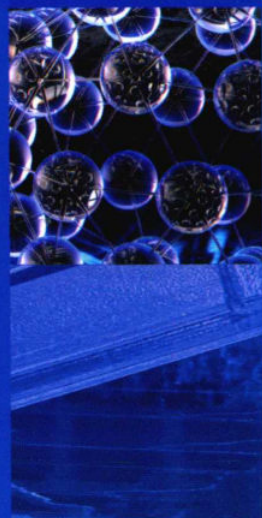


国际制造业先进技术译丛

WILEY

石墨烯及碳材料的 化学合成与应用

Chemical Synthesis
and Applications
of Graphene and Carbon Materials



[德] 马库斯·安东尼提 (Markus Antonietti) 编
克劳斯·米伦 (Klaus Müllen)

郝思嘉 杨程 译

国际制造业先进技术译丛

石墨烯及碳材料的化学 合成与应用

Chemical Synthesis and Applications of
Graphene and Carbon Materials

[德] 马库斯·安东尼提 (Markus Antonietti) 编
克劳斯·米伦 (Klaus Müllen)
郝思嘉 杨程 译

机械工业出版社

本书主要立足于化学研究方法,重点介绍了石墨烯及其他碳材料的前沿化学制备方法与应用,涵盖了从多环芳烃到石墨烯纳米带,再到石墨烯片等不同尺寸的石墨烯材料,以及量子点、纳米结构颗粒和纤维、管状和块状结构等在内的不同形式的碳材料。本书为读者展现了最优的合成方法,其中包括热解法、化学气相沉积、模板法、表面介导合成法、自组合法、表面接枝法和改性法等。本书提供了石墨烯研究的独特思路,可开阔读者的视野。在化学范畴下重新审视了石墨烯的制备方法及其优异特性,而且书中含有大量先进、前沿的分析表征手段及结果分析,可用于指导石墨烯的具体研究工作。

本书可供从事石墨烯研究和生产的技术人员参考,也可供相关专业的在校师生使用。

Copyright © 2017 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.

All Rights Reserved. This translation published under license. Authorized translation from the English language edition, entitled **Chemical Synthesis and Applications of Graphene and Carbon Materials**, ISBN 978-3-527-33208-3, by **Markus Antonietti and Klaus Müllen**, Published by John Wiley & Sons. No part of this book may be reproduced in any form without the written permission of the original copyrights holder. Copies of this book sold without a Wiley sticker on the cover are unauthorized and illegal.

本书中文简体字版由 Wiley 授权机械工业出版社独家出版。未经出版者书面允许,本书的任何部分不得以任何方式复制或抄袭。版权所有,翻印必究。

北京市版权局著作权合同登记 图字:01-2017-5451号。

图书在版编目(CIP)数据

石墨烯及碳材料的化学合成与应用/(德)马库斯·安东尼提(Markus Antonietti),(德)克劳斯·米伦(Klaus Müllen)编;郝思嘉,杨程译. —北京:机械工业出版社,2019.7

(国际制造业先进技术译丛)

书名原文:Chemical Synthesis and Applications of Graphene and Carbon Materials

ISBN 978-7-111-63663-2

I. ①石… II. ①马… ②克… ③郝… ④杨… III. ①石墨-纳米材料-研究②碳-纳米材料-研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆CIP数据核字(2019)第203110号

机械工业出版社(北京市百万庄大街22号 邮政编码100037)

策划编辑:陈保华 责任编辑:陈保华 王春雨

责任校对:陈越 封面设计:鞠杨

责任印制:李昂

唐山三艺印务有限公司印刷

2020年1月第1版第1次印刷

169mm×239mm·15.5印张·318千字

0001—1900册

标准书号:ISBN 978-7-111-63663-2

定价:89.00元

电话服务

客服电话:010-88361066

010-88379833

010-68326294

封底无防伪标均为盗版

网络服务

机工官网:www.cmpbook.com

机工官博:weibo.com/cmp1952

金书网:www.golden-book.com

机工教育服务网:www.cmpedu.com

译者序

自2004年起，我便与石墨烯结缘，也是我科研道路的起点。那时，全世界范围的众多科学家都在寻求这样一片足够大的石墨烯单片层材料，来证明那些神奇的理论研究结果。其中，包括我的日本导师榎敏明（Toshiaki Enoki）教授，他在纳米石墨烯带的合成工作中取得了丰硕的成果。众所周知，2005年，曼彻斯特大学的Andre Geim教授和当时的博士后Konstantin Novoselov发表了关于石墨烯的重要文章，将石墨烯的研究从理论层面迅速地拓展到了实验层面，鼓舞了整个材料界，并启发了物理、化学、生物等各界人士。而2010年的诺贝尔物理学奖也正说明了石墨烯对人类的重要性（虽然对碳材料家族中另一个重要成员——碳纳米管来说有些遗憾）。

我国的石墨烯研究，大概也是在石墨烯研究获得诺贝尔奖以后开始全力发展的。由于国家对新材料的重视，经过几年的发展，很快地从基础研究延伸到了产业化。现在看来，我国的石墨烯研究人员之多，范围之广，投资之大，令世人瞩目。

在前期的科研工作基础上，我国的石墨烯产业发展也取得了长足的进步，有成百上千家企业也已开展了相当有意义的工作，为市场提供了优质的产品，也推动了石墨烯的产业发展。目前，大多数企业采用的石墨烯批量制备方法为化学液相剥离法和物理剥离法等传统方法，本书介绍了多种具有巨大生产潜力的化学合成石墨烯的方法，这些方法不仅能够克服传统方法中能耗大、污染重、废料多等弊端，还能够通过控制工艺，合理地对石墨烯产品进行必要的掺杂和改性，制备出适合不同应用领域的改性石墨烯材料。

2016年，机缘巧合下，我结识了机械工业出版社的陈保华老师，并将我希望翻译石墨烯著作的想法和陈老师进行了详细的交流。在陈老师的大力帮助下，我花了几个月的时间，完成了本书的翻译工作。在翻译过程中，我感觉有几个难点。首先，英语表达中有大量的从句，如果按照中文的表达顺序，句子就会变得过长，也很容易产生歧义，因此，在很多情况下，都是将其拆成短句，使其符合中文的表达习惯。其次，本书涵盖范围较广，不仅仅包括石墨烯，而且还涵盖碳纳米管和富勒烯等材料的合成与应用，我对这些领域的知识储备并不是很充足，只有在翻译的过程中学习相关文献知识，找到能够准确表达出英文原意的中文词汇。第三，发现原书中有部分错误，我在翻译的同时便修改正确。

感谢中国航发北京航空材料研究院的杨程研究员对本书翻译工作的指导和宝贵建议！他也参加了部分书稿的翻译工作；感谢中国航发北京航空材料研究院石墨烯中心全体同事的帮助！

最后感谢我的家人，感谢我的妻子葛蓓和我亲爱的儿子郝行一，他们的支持和鼓励是我拼搏和奋斗的最大动力。

由于水平有限，时间仓促，书中难免存在纰漏和不足之处，敬请广大读者指正。

郝思嘉

作者名单

Yas Fadel Al-Hadeethi

沙特阿拉伯王国，吉达 21589

阿卜杜拉国王科技大学物理系

Elena Bekyarova

美国，加利福尼亚州 92521，里弗赛德市

加州大学河滨分校，纳米科学与工程中心，皮尔斯楼附楼 104

Yongsheng Chen

中国天津市南开区卫津路 94 号，300071

南开大学化学学院高分子化学系

功能高分子材料教育部重点实验室

纳米科学与技术研究中心

Basant Chitara

印度班加罗尔，560012

印度科学理工学院材料研究中心

Barun Das

印度班加罗尔加库尔，560064

贾瓦哈拉尔·尼赫鲁高等科学研究中心，

材料化学与物理部

新化学部

材料科学国际中心，印度科学和工业研究理事会（CSIR）化学研究中心及 Sheikh

Saqr 实验室

K. Gopalakrishnan

印度班加罗尔加库尔，560064

贾瓦哈拉尔·尼赫鲁高等科学研究中心，

材料化学与物理部

新化学部

材料科学国际中心, 印度科学和工业研究理事会 (CSIR) 化学研究中心及 Sheikh Saqr 实验室

Fei Guo

美国, 罗德岛州 02912, 普罗维登斯市霍普街 182 号
布朗大学工学院分子与纳米创新研究院 (IMNI)

Robert C. Haddon

美国, 加利福尼亚州 92521, 里弗赛德市
加州大学河滨分校, 纳米科学与工程中心, 皮尔斯楼附楼 104

美国, 加利福尼亚州 92521, 里弗赛德市
加州大学河滨分校, 化学系, 皮尔斯楼附楼 104

沙特阿拉伯王国, 吉达 21589
阿卜杜拉国王科技大学物理系

美国, 加利福尼亚州 92521, 里弗赛德市
加州大学河滨分校, 化学与环境工程系, 皮尔斯楼附楼 104

Guang-Ping Hao

中国辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号, 116024
大连理工大学化工与环境生命学部
化工学院及精细化工国家重点实验室

Mark C. Hersam

美国, 伊利诺伊州, 60208
埃文斯通市校园路 2220 号
西北大学材料科学与工程系

美国, 伊利诺伊州, 60208
埃文斯通市校园路 2220 号
西北大学化学与药理学系

Andreas Hirsch

德国埃尔朗根市亨克大街 42 号, 91054

埃尔朗根-纽伦堡大学化学与药理学系

Lu Huang

中国天津市南开区卫津路 94 号, 300071

南开大学化学学院

高分子化学系

功能高分子材料教育部重点实验室

纳米科学与技术研究中心

Yi Huang

中国天津市南开区卫津路 94 号, 300071

南开大学化学学院

高分子化学系

功能高分子材料教育部重点实验室

纳米科学与技术研究中心

Robert Hurt

美国, 罗德岛州 02912, 普罗维登斯市霍普街 182 号

布朗大学工学院分子与纳米创新研究院 (IMNI)

Mikhail E. Itkis

美国, 加利福尼亚州 92521, 里弗赛德市

加州大学河滨分校, 纳米科学与工程中心, 皮尔斯楼附楼 104

美国, 加利福尼亚州 92521, 里弗赛德市

加州大学河滨分校, 化学系, 皮尔斯楼附楼 104

Mietek Jaroniec

美国, 俄亥俄州 44242,

肯特市威廉姆斯楼 214

肯特州立大学化学与生物化学系

Neetu Jha

美国, 加利福尼亚州 92521, 里弗赛德市

加州大学河滨分校, 纳米科学与工程中心, 皮尔斯楼附楼 104

美国, 加利福尼亚州 92521, 里弗赛德市
加州大学河滨分校, 化学系, 皮尔斯楼附楼 104

Irina Kalinina

美国, 加利福尼亚州 92521, 里弗赛德市
加州大学河滨分校, 纳米科学与工程中心, 皮尔斯楼附楼 104

美国, 加利福尼亚州 92521, 里弗赛德市
加州大学河滨分校, 化学系, 皮尔斯楼附楼 104

Eun Kyung Kim

美国, 康涅狄格州 06520
纽黑文市 208286 信箱
卡耐基梅隆大学化学与环境工程系

Tomasz Kowalewski

美国, 康涅狄格州 06520
纽黑文市 208286 信箱
卡耐基梅隆大学化学与环境工程系

S. B. Krupanidhi

印度班加罗尔, 560012
印度科学理工学院材料研究中心

Prashant Kumar

印度班加罗尔加库尔, 560064
贾瓦哈拉尔·尼赫鲁高等科学研究中心,
材料化学与物理部
新化学部
材料科学国际中心, 印度科学和工业研究理事会 (CSIR) 化学研究中心及 Sheikh
Saqr 实验室

Wen-Cui Li

中国辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号, 116024
大连理工大学化工与环境生命学部
化工学院及精细化工国家重点实验室

Xianglong Li

中国北京市海淀区中关村北一条 11 号, 100190
国家纳米科学中心

Yu Teng Liang

美国伊利诺伊州埃文斯通市校园路 2220 号, 60208
西北大学材料科学与工程系

An-Hui Lu

中国辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号, 116024
大连理工大学化工与环境生命学部化工学院
精细化工国家重点实验室

Bin Luo

中国北京市海淀区中关村北一条 11 号, 100190
国家纳米科学中心

Urmimala Maitra

印度班加罗尔市加库尔, 560064
贾瓦哈拉尔·尼赫鲁高等科学研究中心
材料化学与物理部
新化学部
材料科学国际中心
印度科学和工业研究理事会 (CSIR) 化学研究中心
Sheikh Saqr 实验室

H. S. S. Ramakrishna Matte

印度班加罗尔市加库尔, 560064
贾瓦哈拉尔·尼赫鲁高等科学研究中心,
材料化学与物理部
新化学部
材料科学国际中心
印度科学和工业研究理事会 (CSIR) 化学研究中心
Sheikh Saqr 实验室

Krzysztof Matyjaszewski

美国康涅狄格州纽黑文市 208286 信箱, 06520

卡耐基梅隆大学化学与环境工程系

John P. McGann

美国康涅狄格州纽黑文市 208286 信箱, 06520

卡耐基梅隆大学化学与环境工程系

Sittichai Natesakhawat

美国宾夕法尼亚州匹兹堡市 10940 信箱, 15236

美国能源部国家能源技术实验室

Sandip Niyogi

美国加利福尼亚州里弗赛德市皮尔斯楼附楼 104, 92521

加州大学河滨分校纳米科学与工程中心

美国加利福尼亚州里弗赛德市皮尔斯楼附楼 104, 92521

加州大学河滨分校化学系

Jens Peter Paraknowitsch

德国柏林哈登堡街 40 号, 10623

柏林工业大学化学功能材料系

C. N. R. Rao

印度班加罗尔市加库尔, 560064

贾瓦哈拉尔·尼赫鲁高等科学研究中心,

材料化学与物理部

新化学部

材料科学国际中心

印度科学和工业研究理事会 (CSIR) 化学研究中心

Sheikh Saqr 实验室

Santanu Sarkar

美国加利福尼亚州里弗赛德市皮尔斯楼附楼 104, 92521

加州大学河滨分校纳米科学与工程中心

美国加利福尼亚州里弗赛德市皮尔斯楼附楼 104, 92521

加州大学河滨分校化学系

K. S. Subrahmanyam

印度班加罗尔市加库尔, 560064

贾瓦哈拉尔·尼赫鲁高等科学研究中心

材料化学与物理部

新化学部

材料科学国际中心

印度科学和工业研究理事会 (CSIR) 化学研究中心

Sheikh Saqr 实验室

Qiang Sun

中国辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号, 116024

大连理工大学化工与环境生命学部化工学院

精细化工国家重点实验室

Arne Thomas

德国柏林市哈登堡街 40 号, 10623

柏林工业大学化学功能材料系

Max von Delius

德国乌尔姆市阿尔伯特爱因斯坦大道 11 号, 89081

乌尔姆大学有机化学与先进材料学院

Bin Wang

中国北京市海淀区中关村北一条 11 号, 100190

国家纳米科学中心

Qingxiao Wang

沙特阿拉伯王国图沃, 23955

阿卜杜拉国王科技大学

先进纳米制造, 成像与表征核心实验室

Jay F. Whitacre

美国宾夕法尼亚州福布斯大街 5000 号, 15213

卡耐基梅隆大学材料科学与工程系

Yanfei Xu

中国天津市南开区卫津路 94 号, 300071

南开大学化学学院

高分子化学系

功能高分子材料教育部重点实验室

纳米科学与技术研究中心

Weibo Yan

中国天津市南开区卫津路 94 号, 300071

南开大学化学学院

高分子化学系

功能高分子材料教育部重点实验室

纳米科学与技术研究中心

Xiang-Qian Zhang

中国辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号, 116024

大连理工大学化工与环境生命学部化工学院

精细化工国家重点实验室

Xixiang Zhang

沙特阿拉伯王国图沃, 23955

阿卜杜拉国王科技大学

先进纳米制造, 成像与表征核心实验室

Linjie Zhi

中国北京市海淀区中关村北一条 11 号, 100190

国家纳米科学中心

Mingjiang Zhong

美国康涅狄格州纽黑文市 208286 信箱, 06520

卡耐基梅隆大学化学与环境工程系

耶鲁大学化学与环境工程系

目 录

译者序

作者名单

第 1 章 (电) 化学性能优异的富氮多孔纳米结构碳材料的嵌段共聚物

模板法制备	1
1.1 引言	1
1.2 石墨烯边缘的电子特性	2
1.3 石墨烯边缘功能化	3
1.3.1 后热解氮掺杂	3
1.3.2 含氮前体的热解	3
1.3.3 聚丙烯腈	4
1.4 嵌段共聚物模板法制备含氮石墨烯边缘的高比表面积氮掺杂碳材料	4
1.5 富氮共聚物模板法制备的介孔碳电化学性能提升的实例	7
1.5.1 超级电容器	7
1.5.2 无金属氧化还原反应	10
1.6 CTNCs 作为 CO ₂ 吸收剂	10
1.7 结论	12
致谢	12
参考文献	12
第 2 章 离子液体前体制备功能碳材料	19
2.1 引言	19
2.2 作为碳前体的离子液体	19
2.3 氮掺杂碳材料	22
2.4 由离子液体制备碳材料——碳化过程中的结构变化	23
2.5 由离子液体前体制备氮掺杂碳材料	24
2.6 工艺、成型及功能化	27
2.7 低共熔溶剂——制备碳材料的超分子离子液体	29
2.8 离子液体衍生碳材料的应用	31
2.9 结论	33
参考文献	33
第 3 章 使用两步烷基化反应对氧化石墨烯进行功能化	39
3.1 引言	39

3.2 结果与讨论	39
3.3 结论	45
致谢	45
补充信息	45
参考文献	46
第4章 石墨烯材料与器件的合理设计	49
4.1 引言	49
4.2 石墨烯的合成	50
4.3 结构-性能关系	51
4.4 石墨烯的分离	53
4.5 基于石墨烯的催化剂	54
4.6 石墨烯的功能化与模板化	57
4.7 结论	59
致谢	59
参考文献	60
第5章 超分子合成石墨烯类介晶材料	64
5.1 引言	64
5.2 液晶前体与液晶相	65
5.2.1 热致盘状液晶	66
5.2.2 溶致扁平分子堆叠液晶	68
5.3 实现组装的方法	69
5.4 石墨烯介晶材料及其应用	71
5.5 热致与溶致液晶组装方法的对比	74
5.6 展望	75
致谢	76
参考文献	76
第6章 单壁碳纳米管六铬配合物的合成与表征	80
6.1 引言	80
6.2 实验部分	82
6.2.1 (η^6 -SWNT)Cr(CO) ₃ 配合物 (3a) 的合成	82
6.2.2 [η^6 -SWNT-CONH(CH ₂) ₁₇ CH ₃]Cr(CO) ₃ 配合物 (4a) 的合成	83
6.2.3 (η^6 -SWNT)Cr(η^6 -C ₆ H ₆) 配合物 (5a) 的合成	83
6.2.4 [η^6 -SWNT-CONH(CH ₂) ₁₇ CH ₃]Cr(η^6 -C ₆ H ₆) 配合物 (6a) 的合成	83
6.2.5 去配合反应	83
6.2.6 电子束金属蒸镀制备的 SWNT 薄膜的高真空电导率研究	84

6.3 结果与讨论	84
6.3.1 SWNT-Cr 配合物的合成与键合	84
6.3.2 热重分析 (TGA) 与铬的化学计量比	87
6.3.3 透射电子显微镜 (TEM)	90
6.3.4 中红外光谱 (IR)	93
6.3.5 X 射线光电子能谱 (XPS)	94
6.4 拉曼光谱	95
6.4.1 紫外-可见-近红外-远红外光谱 (UV-Vis-NIR-FIR)	97
6.4.2 电子束金属蒸镀制备 SWNT 薄膜的高真空电导率研究	100
6.5 结论	101
致谢	102
参考文献	102
第 7 章 具有奇妙纳米结构和形貌的碳材料的化学合成	107
7.1 引言	107
7.2 零维碳材料: 碳量子点与碳球	108
7.2.1 实心碳球	108
7.2.2 空心碳球	114
7.2.3 核壳结构的碳基复合材料	118
7.3 一维 (1D) 碳材料	120
7.4 二维 (2D) 碳材料: 薄膜与功能膜	122
7.5 三维 (3D) 碳材料: 宏观体	126
7.5.1 溶胶-凝胶法	126
7.5.2 纳米浇注法	131
7.5.3 碳材料宏观体的自组装制备方法	134
7.5.4 双模板制备多级构碳宏观体: 纳米浇注与自组装的结合	136
7.6 结论与展望	137
致谢	138
参考文献	138
第 8 章 石墨烯及相关材料的新型辐射诱导性能	148
8.1 引言	148
8.2 氧化石墨烯的辐照诱导还原	148
8.3 纳米图案化	152
8.4 石墨烯基材料的蓝光发射	155
8.5 激光诱导化学转变中的光热效应	157
8.6 石墨烯作为红外光电探测器	160
8.7 还原氧化石墨烯作为紫外探测器	163

8.8	激光诱导解链碳纳米管制备石墨烯纳米带	165
8.9	在二甲基甲酰胺中利用激光诱导剥离法制备石墨烯和其他无机石墨烯类似物	165
8.10	结论	169
	参考文献	169
第9章	异质富勒烯：掺杂的巴基球	175
9.1	引言	175
9.2	异质富勒烯 (C_nX_m) 和氮杂富勒烯 (C_nN_m) 及其性质	175
9.2.1	氮杂富勒烯	176
9.2.2	硼杂富勒烯	176
9.2.3	其他异质富勒烯	177
9.3	氮杂富勒烯的合成和功能化：概述	180
9.3.1	$(C_{59}N)_2$ 的合成	180
9.3.2	$C_{59}N$ 的自由基功能化	181
9.3.3	$C_{59}N^+$ 的亲核功能化	182
9.4	最新进展：五加成物 $C_{59}N(R)_5$ 、 $C_{58}N_2$ 的合成进展，氮杂富勒烯纳米豆荚，内嵌氮杂金属富勒烯和氮杂富勒烯在有机太阳能电池中的应用	184
9.4.1	五加成物 $C_{59}N(R)_5$	184
9.4.2	$C_{58}N_2$ 的合成进展	187
9.4.3	氮杂富勒烯纳米豆荚和内嵌金属（氮杂）富勒烯	189
9.4.4	氮杂富勒烯在有机太阳能电池与燃料电池中的应用	192
9.5	结论	194
	致谢	194
	参考文献	195
第10章	锂离子电池中的石墨烯无机纳米复合电极材料	201
10.1	引言	201
10.2	用于 LIB 的石墨烯/0D 无机复合材料	203
10.2.1	石墨烯/0D 金属氧化物负极材料	204
10.2.2	石墨烯/0D 锂合金化材料组成的负极材料	208
10.2.3	石墨烯/0D 复合纳米材料组成的正极材料	211
10.3	用于 LIB 的石墨烯/1D 无机复合材料	212
10.4	用于 LIB 的石墨烯/2D 无机复合材料	216
10.5	结论与未来展望	219
	参考文献	220