

低维材料与器件丛书

成会明 总主编

GRAPHDIYNE:  
from discovery to application

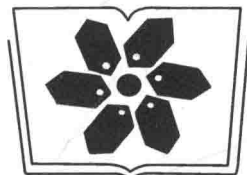
# 石墨炔

## 从发现到应用

李玉良 李勇军 著



科学出版社



中国科学院科学出版基金资助出版

低维材料与器件丛书

成会明 总主编

# 石墨炔：从发现到应用

李玉良 李勇军 著



科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书为“低维材料与器件丛书”之一。石墨炔是本书作者首次发现的一种新型二维碳材料，全书系统地介绍了石墨炔的理论预测、结构、合成与表征方法、聚集态结构研究及其在电子、信息、能源转化和存储、催化、环境与检测、生物医药等领域的前沿研究及应用探索。本书共分7章：第1章为绪论；第2章介绍了石墨炔的理论预测与发现；第3章主要从理论模拟角度介绍石墨炔的基本性质；第4章介绍了石墨炔的合成与表征；第5章介绍了石墨炔的聚集态结构；第6章介绍了石墨炔的应用；第7章展望了石墨炔材料发展面临的问题和挑战。石墨炔的发展日新月异，本书是作者在石墨炔领域多年原创性研究成果的系统归纳和整理，对石墨炔新材料的发展具有重要的推动意义与学术参考价值。

本书可供高等院校及科研单位从事低维材料与器件研究与开发的相关科研与从业人员使用，也可作为高等院校材料、物理、化学及相关专业高年级本科生、研究生的专业参考用书。

### 图书在版编目(CIP)数据

石墨炔：从发现到应用/李玉良，李勇军著. —北京：科学出版社，2018.6  
(低维材料与器件丛书/成会明总主编)

ISBN 978-7-03-057525-8

I. ①石… II. ①李…②李… III. ①纳米材料—研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第110337号

责任编辑：翁靖一/责任校对：何艳萍

责任印制：肖 兴/封面设计：耕 者

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

\*

2018年6月第 一 版 开本：720×1000 1/16

2018年6月第一次印刷 印张：20 3/4

字数：400 000

定价：138.00元

(如有印装质量问题，我社负责调换)

# 低维材料与器件丛书

## 编委会

总主编：成会明

常务副总主编：俞书宏

副总主编：李玉良 谢毅 康飞宇 谢素原 张跃

编委(按姓氏汉语拼音排序)：

胡文平	康振辉	李勇军	廖庆亮	刘碧录	刘畅
刘岗	刘天西	刘庄	马仁敏	潘安练	彭海琳
任文才	沈洋	孙东明	汤代明	王荣明	伍晖
杨柏	杨全红	杨上峰	杨震	张锦	张立
张强	张莹莹	张跃钢	张忠	朱嘉琦	邹小龙

## 总 序

人类社会的发展水平，多以材料作为主要标志。在我国近年来颁发的《国家创新驱动发展战略纲要》、《国家中长期科学和技术发展规划纲要(2006—2020年)》、《“十三五”国家科技创新规划》和《中国制造2025》中，材料都是重点发展的领域之一。

随着科学技术的不断进步和发展，人们对信息、显示和传感等各类器件的要求越来越高，包括高性能化、小型化、多功能、智能化、节能环保，甚至自驱动、柔性可穿戴、健康全时监/检测等。这些要求对材料和器件提出了巨大的挑战，各种新材料、新器件应运而生。特别是自20世纪80年代以来，科学家们发现和制备出一系列低维材料(如零维的量子点、一维的纳米管和纳米线、二维的石墨烯和石墨炔等新材料)，它们具有独特的结构和优异的性质，有望满足未来社会对材料和器件多功能化的要求，因而相关基础研究和应用技术的发展受到了全世界各国政府、学术界、工业界的高度重视。其中富勒烯和石墨烯这两种低维碳材料还分别获得了1996年诺贝尔化学奖和2010年诺贝尔物理学奖。由此可见，在新材料中，低维材料占据了非常重要的地位，是当前材料科学的研究前沿，也是材料科学、软物质科学、物理、化学、工程等领域的重要交叉，其覆盖面广，包含了很多基础科学问题和关键技术问题，尤其在结构上的多样性、加工上的多尺度性、应用上的广泛性等使该领域具有很强的生命力，其研究和应用前景极为广阔。

我国是富勒烯、量子点、碳纳米管、石墨烯、纳米线、二维原子晶体等低维材料研究、生产和应用开发的大国，科研工作者众多，每年在这些领域发表的学术论文和授权专利的数量已经位居世界第一，相关器件应用的研究与开发也方兴未艾。在这种大背景和环境下，及时总结并编撰出版一套高水平、全面、系统地反映低维材料与器件这一国际学科前沿领域的基础科学原理、最新研究进展及未来发展和应用趋势的系列学术著作，对于形成新的完整知识体系，推动我国低维材料与器件的发展，实现优秀科技成果的传承与传播，推动其在新能源、信息、光电、生命健康、环保、航空航天等战略新兴领域的应用开发具有划时代的意义。

为此，我接受科学出版社的邀请，组织活跃在科研第一线的三十多位优秀科学家积极撰写“低维材料与器件丛书”，内容涵盖了量子点、纳米管、纳米线、石墨烯、石墨炔、二维原子晶体、拓扑绝缘体等低维材料的结构、物性及其制备方法，并全面探讨了低维材料在信息、光电、传感、生物医用、健康、新能源、环

境保护等领域的应用，具有学术水平高、系统性强、覆盖面广、时效性高和引领性强等特点。本套丛书特色鲜明，不仅全面、系统地总结和归纳了国内外在低维材料与器件领域的优秀科研成果，展示了该领域研究的主流和发展趋势，而且反映了编著者在各自研究领域多年形成的大量原始创新研究成果，将有利于提升我国在这一前沿领域的学术水平和国际地位、创造战略新兴产业，并为我国产业升级、提升国家核心竞争力提供学科基础。同时，这套丛书的成功出版将使更多的年轻研究人员和研究生获取更为系统、更前沿的知识，有利于低维材料与器件领域青年人才的培养。

历经一年半的时间，这套“低维材料与器件丛书”即将问世。在此，我衷心感谢李玉良院士、谢毅院士、俞书宏教授、谢素原教授、张跃教授、康飞宇教授、张锦教授等诸位专家学者积极热心的参与，正是在大家认真负责、无私奉献、齐心协力下才顺利完成了丛书各分册的撰写工作。最后，也要感谢科学出版社各级领导和编辑，特别是翁靖一编辑，为这套丛书的策划和出版所做出的一切努力。

材料科学创造了众多奇迹，并仍然在创造奇迹。相比于常见的基础材料，低维材料是高新技术产业和先进制造业的基础。我衷心地希望更多的科学家、工程师、企业家、研究生投身于低维材料与器件的研究、开发及应用行列，共同推动人类科技文明的进步！



成会明

中国科学院院士，发展中国家科学院院士  
清华大学，清华-伯克利深圳学院，低维材料与器件实验室主任  
中国科学院金属研究所，沈阳材料科学国家研究中心先进炭材料研究部主任

*Energy Storage Materials* 主编

*SCIENCE CHINA Materials* 副主编

## 前 言

石墨炔[2010年第一次被李玉良等用汉语命名为“石墨炔”(graphyne, GY)], 由  $sp$  和  $sp^2$  杂化形成的一种新型碳同素异形体, 它是由 1,3-二炔键将苯环共轭连接形成的二维平面网络结构, 具有丰富的化学键、大的共轭体系、宽面间距、多孔、优良的化学性能、热稳定性、半导体性能, 以及力学、催化和磁学等性能, 是继富勒烯、碳纳米管、石墨烯之后, 一种新的全碳二维平面结构材料。自 2010 年我的团队在国际上首次通过化学合成获得石墨炔以来, 石墨炔已广泛吸引了来自化学、物理、材料、电子、微电子和半导体领域的科学家对其优异的半导体、光学、储能、催化和力学性能进行研究探索。石墨炔特殊的电子结构和孔洞结构使其在信息技术、电子、能源、催化及光电等领域具有重要的潜在应用前景, 近几年石墨炔的基础和应用研究已取得了诸多重要成果, 并迅速发展为碳材料研究中的新领域。

石墨炔作为具有中国自主知识产权的新材料, 自制备以来获得了国际上同行的高度评价和关注, 并吸引了国内外众多科学家积极参与到该研究领域中来。目前, 已经有美国、加拿大、日本、澳大利亚、德国、印度、伊朗等国际大学与研究机构和中国科学院化学研究所、北京大学、清华大学、南京大学、苏州大学、北京科技大学、北京交通大学、中国科学院物理研究所、中国科学院过程工程研究所、中国科学院青岛生物能源与过程研究所、中国科学院宁波材料技术与工程研究所等国内课题组开展了深入研究, 使石墨炔的研究与应用开发进入了一个较快且稳定发展的时期, 进而形成了一个新的研究热点和领域。英国著名杂志 *NanoTech* 于 2012 年和 2015 年发布的年度报告回顾了近年来发现的重要材料, 指出石墨炔的发现使得科学家对碳材料的研究兴趣强烈增加, 并因其所展示的在催化、燃料电池、锂离子电池、电容器、太阳能电池等方面所具备的优良性质和性能, 与石墨烯、硅烯共同被列为未来最具潜力和商业价值的新材料。欧盟已将石墨炔相关研究列入下一个“框架计划”, 美国、英国等也将其列入“政府计划”。世界两大著名的商业信息公司 Research and Markets 公司和日商环球讯息有限公司评述了 2019 年前全球纳米技术和材料商业市场, 认为石墨炔是最具潜力的纳米材料之一, 有可能在诸多领域得到广泛的应用, 并将石墨炔单列一章专门做了市场分析。该研究成果还被科技部作为 2010 年重大基础研究进展列入《中国科学技术发展报告(2010)》中。

本书作者一直从事低维碳材料相关的研究工作。从 20 多年前开始富勒烯研究，到开发了具有中国自主知识产权的新材料——石墨炔，在低维碳材料的设计、制备、结构表征和性能等方面积累了丰富的经验。本书是国内外第一本详细介绍二维碳材料石墨炔从发现到应用的专著，涵盖了石墨炔的理论预测、合成与表征方法，以及其在电子信息、能源转化和存储、催化、环境与检测、生物医药等领域的应用探索。相信本书的出版，将对石墨炔类二维碳材料在能源、微纳电子、储能、信息技术及生命科学等诸多应用领域的开拓性研究具有重要推动意义和学术参考价值。

全书共分 7 章：第 1、2、6、7 章由李玉良撰写，第 3~5 章由李勇军撰写，全书由李玉良统稿。在著书过程中，引用了一些参考文献中的图、表、数据等，在此向相关作者表示感谢。

在本书撰写的过程中，得到国内外众多同行的鼓励、关心、支持和帮助，尤其是“低维材料与器件丛书”编委会专家成会明院士等为本书提出了一些宝贵的修改意见；本书的完成，也离不开多年来在实验室工作过的博士后、博士研究生和硕士研究生不懈的努力，在此对他们一并表示感谢。

限于时间和精力，书中难免有不妥之处，恳请广大读者和同行专家不吝指正。

李玉良

2018 年 3 月



# 目 录

总序

前言

第1章 绪论	1
1.1 引言	1
1.1.1 碳的广泛性	1
1.1.2 碳的结构	2
1.1.3 碳的同素异形体	3
1.2 模型、术语、实验背景	8
1.2.1 石墨单炔	9
1.2.2 石墨二炔	10
参考文献	11
第2章 石墨炔的理论预测与发现	14
2.1 石墨炔	14
2.2 碳环化合物	17
2.3 碳的网络	20
2.4 理论预测新的稳定石墨炔结构及其电子特性	26
2.4.1 石墨炔的可能构筑单元的搜索	26
2.4.2 环 $C_{18}H_{12}$ 和 $C_{18}H_6$ 的离域能	28
2.4.3 石墨炔的结构和电子特性	31
2.5 实验挑战和障碍	33
2.6 石墨炔的发现	35
参考文献	36
第3章 石墨炔性质计算与模拟	42
3.1 电子结构与能带工程	42
3.1.1 石墨炔的电子结构	42
3.1.2 石墨炔的能带工程	49
3.2 力学性质	57

3.3	电学性质	63
3.4	光学性质	68
3.4.1	石墨炔片的光学性质	68
3.4.2	堆叠结构石墨炔的光学性质	73
3.4.3	掺杂石墨炔的光学性质	74
3.5	磁学性质	75
3.5.1	6,6,12-锯齿形石墨炔纳米带的电磁特性	75
3.5.2	$\alpha$ 石墨炔纳米带的磁性	78
3.5.3	氢化对 $\alpha$ 石墨炔纳米带的磁性影响	79
3.5.4	掺杂对石墨炔磁性的影响	84
3.6	结构和尺寸依赖的性质	86
3.7	热学性质	91
	参考文献	96
<b>第4章</b>	<b>石墨炔的合成与表征</b>	<b>102</b>
4.1	二炔相关小分子的合成	102
4.1.1	去氢[18]轮烯	103
4.1.2	去氢苯并轮烯	106
4.1.3	四炔基乙烯纳米结构	114
4.2	石墨炔的化学合成方法学	118
4.3	石墨炔的表征方法与技术	122
4.3.1	拉曼光谱	122
4.3.2	扫描电子显微镜	124
4.3.3	透射电子显微镜	124
4.3.4	X射线光电子能谱	125
4.3.5	X射线近边吸收结构谱	127
4.3.6	紫外吸收光谱	128
4.3.7	原子力显微镜	128
4.4	石墨炔掺杂及衍生化	129
4.4.1	非金属杂原子掺杂石墨炔	130
4.4.2	空位缺陷掺杂石墨炔	134
4.4.3	表面修饰石墨炔	136
4.4.4	金属修饰的石墨炔	150
	参考文献	154
<b>第5章</b>	<b>石墨炔的聚集态结构</b>	<b>160</b>

5.1 石墨炔量子点 .....	160
5.1.1 笼状分子: 富勒烯 .....	160
5.1.2 纳米片 .....	161
5.2 石墨炔纳米管与纳米线 .....	161
5.2.1 石墨炔纳米管 .....	163
5.2.2 碳炔纳米带 .....	169
5.3 石墨炔薄膜 .....	173
5.4 石墨炔纳米墙 .....	182
5.5 超薄石墨炔纳米片 .....	185
5.6 有序石墨炔条纹阵列 .....	187
5.7 三维石墨炔 .....	190
参考文献 .....	194
<b>第6章 石墨炔的应用</b> .....	<b>199</b>
6.1 电子信息 .....	199
6.1.1 半导体材料 .....	199
6.1.2 场发射材料 .....	202
6.1.3 电子器件 .....	204
6.1.4 光探测器 .....	211
6.2 能源转化和存储 .....	214
6.2.1 太阳能电池 .....	214
6.2.2 气体存储 .....	225
6.2.3 锂/钠离子电池 .....	234
6.2.4 超级电容器 .....	248
6.3 催化 .....	252
6.3.1 光催化 .....	252
6.3.2 电催化 .....	254
6.3.3 催化剂载体 .....	261
6.4 环境与分离 .....	265
6.4.1 气体分离 .....	265
6.4.2 海水淡化 .....	273
6.4.3 油水分离 .....	278
6.5 生物应用 .....	284
6.5.1 对生物分子的影响 .....	284
6.5.2 生物分子提取 .....	290

6.5.3 生物分子检测 .....	294
参考文献 .....	300
<b>第7章 展望</b> .....	<b>310</b>
7.1 石墨炔化学合成方法学及其聚集态结构 .....	311
7.2 高品质石墨炔的控制制备及其基本物性研究 .....	312
7.3 石墨炔及其纳米带的高分辨结构表征与理论模拟 .....	313
<b>关键词索引</b> .....	<b>315</b>



### 1.1 引 言

#### 1.1.1 碳的广泛性

碳元素广泛存在于茫茫的宇宙间和浩瀚无垠的地球上，其奇异独特的物性和多种多样的形态随人类科学的进步而逐渐被发现、认识和利用。碳在地壳中的含量是 0.027%，丰度列第 14 位，地球上碳估计总量为  $7 \times 10^{16}$  t，其中 90% 的碳以碳酸钙的形式存在。碳在自然界中分布很广，在太阳系的元素和同位素中，按元素丰度顺序排序为： $H \gg He \gg O \geq C > Ne \approx N > Mg \geq Si \geq Fe > S > Ar > Al \geq Ca$ 。碳与氧差不多，列在第 4 位，在易形成固体的元素中为最高。在整个宇宙的所有元素中，碳元素所占的比例为 0.3%，丰度列第 6 位。碳是生物学的基础，是构成地球上一切生物有机体的骨架元素，碳的化合物是组成所有生物体的基础，碳元素占人体总质量的 18% 左右，没有碳元素，就没有生命。以前，一般认为碳只有两种同素异形体，即石墨和金刚石结构单质碳。1985 年在碳元素家族中发现了  $C_{60}$  等富勒烯族<sup>[1]</sup>，1991 年又发现了碳纳米管<sup>[2]</sup>，成为碳的新的同素异形体。而二维碳基材料石墨烯的发现<sup>[3]</sup>，不仅极大地丰富了碳材料家族，而且其所具有的特殊纳米结构和性能，使得石墨烯无论是在理论还是实验研究方面都已展示出了重大的科学意义和应用价值，从而为碳基材料的研究提供了新的目标和方向<sup>[4-6]</sup>。

在人类发展史上，石墨电极的应用，碳纤维复合材料的开发，以碳元素为主体的有机材料的大量使用，以及金刚石薄膜的推广等都极大地推动了科学发展和人类的进步。新型的纳米碳材料富勒烯、碳纳米管及石墨烯被发现后，理论和实验都证明它们具备特殊性质和性能，具有重要的应用前景。纳米技术是 20 世纪 80 年代末迅速发展起来的一门交叉性很强的综合学科，是在纳米尺度上研究和利用原子与分子的结构、特性及其相互作用的高新技术，其最终目标是直接以原子、分子及物质在纳米尺度上表现出来的新颖的物理、化学和生物学特性制造出具有

特定功能的产品。纳米技术的徒然升温不仅仅是尺度缩小的问题，实质是由纳米科技在推动人类社会产生巨大变革方面所具有的重要意义所决定的。当物质小到1~100 nm时，由于其量子效应、物质的局域性及巨大的表面及界面效应，物质的很多性能发生奇特的变化，呈现出许多既不同于宏观物体，也不同于单个孤立原子的奇异现象和性质。 $C_{60}$ 就是直径为0.71 nm的球形分子，属于零维纳米材料。碳纳米管是直径只有几到几十纳米、长度达几十微米的一维纳米材料，而石墨烯是仅由一层碳原子构成的薄片，属于二维材料。这些纳米形态的碳材料已经成为当今材料界炙手可热的研究对象。

### 1.1.2 碳的结构

碳位于化学元素周期表的第6位，电子轨道结构为 $1s^2 2s^2 2p^2$ 。根据原子杂化轨道理论，碳原子在与其他原子结合时，其外层电子在不同条件下，会产生不同形式的杂化，最常见的杂化形式为 $sp$ 、 $sp^2$ 、 $sp^3$ 杂化。 $sp^3$ 杂化时，形成能态相同、空间均匀分布的四个杂化轨道，轨道之间的夹角为 $109.5^\circ$ ，四个外层电子分居其中，在与其他原子结合时，分别结合为 $\sigma$ 键； $sp^2$ 杂化时，形成三个 $\sigma$ 键杂化轨道在一个平面上均匀分布，轨道之间的夹角为 $120^\circ$ ，剩余的一个电子处于垂直于杂化轨道平面上的 $\pi$ 键轨道上； $sp$ 杂化时，形成的两个 $\sigma$ 键轨道在一条线上，与两个 $\pi$ 键轨道两两相互垂直。分子杂化轨道理论进一步认为，原子在结合为分子时，所有轨道将共同形成成键轨道和反键轨道。两个原子之间以 $\sigma$ 键结合时，结合强度高于 $\pi$ 键结合，两个原子之间结合键数越多，结合强度越高。表1-1对比了碳氢化合物中的碳碳键离解能和键间距<sup>[7]</sup>。碳的同素异形体中，金刚石中的碳原子以 $sp^3$ 杂化， $[C-C]$ 以单个 $\sigma$ 键方式结合；石墨中的碳原子为 $sp^2$ 杂化， $[C=C]$ 以一个 $\sigma$ 键和一个 $\pi$ 键的方式结合；卡宾(carbene)碳的结合方式为 $sp$ 杂化，一个 $\sigma$ 键和两个 $\pi$ 键形成 $[C=C]$ 。最新的研究认为：富勒烯和碳纳米管中碳的杂化方式为 $sp^{2+s}$ ， $s$ 的值在0~1之间。表1-2归纳了碳的不同形式与碳原子中电子的杂化方式<sup>[8]</sup>，表1-3总结了不同形式碳的物理性能参数<sup>[9-12]</sup>。

表 1-1 各种碳碳键的离解能和键间距

碳氢化合物	离解能/(kJ/mol)	键间距/nm
$H_3C-CH_3$	363	0.153
$H_2C=CH_2$	672	0.134
$HC\equiv CH$	816	0.121

表 1-2 碳的存在形式与碳原子中电子杂化方式

$sp^3$	$sp^2$	$sp$	$sp^3+sp^2+sp$	$sp^n (1 < n < 3, n \neq 2)$	
金刚石 立方(C III) 六角(C IV)	石墨 六角(C I) 菱形(C II) C VII	卡宾 $\alpha$ -卡宾 $\beta$ -卡宾 无序(CV) C VI, C VII, ..., C VIII	无定形碳 (amorphous carbon)	中间态碳	
			无定形碳 玻璃碳 炭黑 合金碳 其他	$2 < n < 3$ 富勒烯( $C_x$ ) $x=60, 70, 84, \dots$ 当 $x \rightarrow \infty$ 时, $n=2$ 洋葱碳 碳纳米管	$1 < n < 2$ 循环碳( $C_x$ ) $x=18, 24, \dots$ 石墨炔

表 1-3 不同形式碳的物理性能参数

形成态	$sp^3$ 占比/%	H 原子占比 /%	密度/ ( $g/cm^3$ )	能隙/ eV	硬度/ GPa
金刚石	100	0	3.515	55	100
石墨	0	0	2.267	0	
玻璃碳	0	0	1.3~1.55	0.01	3
溅射碳	5	0	2.2	0.5	
蒸发碳	0	0	1.9	0.4~0.7	3
$C_{60}$	0	0		1.6	
ta-C <sup>①</sup>	80~88	0	3.1	2.5	80
a-C:H(硬) <sup>②</sup>	40	30~40	1.6~2.2	1.1~1.7	10~20
a-C:H(软)	60	40~50	1.2~1.6	1.7~4	<10
ta-C:H	70	30	2.4	2.0~2.5	50
聚乙烯	100	67	0.92	6	0.01

①四面体非晶碳(tetrahedral amorphous carbon)。

②无定形碳。

### 1.1.3 碳的同素异形体

元素是具有相同核电荷数(即相同质子数)一类原子的总称,由同一元素组成的物质称为单质,同一元素组成的不同性质的单质即为同素异形体。性能差异极大的金刚石和石墨是早已为人们所熟知的碳的同素异形体,而以  $C_{60}$  为代表的富勒烯分子、碳纳米管及石墨烯则是近三十年来人类新发现的碳同素异形体。碳既能形成金刚石和石墨之类的原子型晶体,又能由  $C_{60}$  或卡宾等形成分子型晶体。图 1-1 为几种主要类型碳同素异形体的结构示意图。

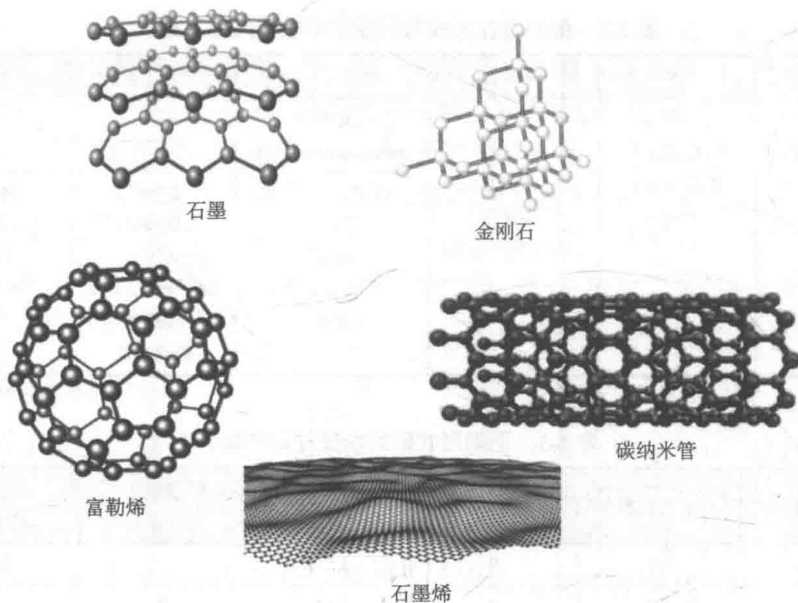


图 1-1 几种主要类型碳同素异形体的结构示意图

$sp^n$  杂化不仅确定了碳基分子的空间结构，也决定了碳基固体的立体构型。碳是周期表中唯一具有从零维(0D)到三维(3D)同素异形体的元素。固相碳质材料可形成的结构与碳原子的  $sp^n$  杂化关系密切。在  $sp^n$  杂化中形成  $(n+1)$  个  $\sigma$  键， $\sigma$  键作为骨架形成  $n$  维的局部结构。在  $sp$  杂化中两个  $\sigma$  键仅形成一维的链状结构，由其形成的分子结晶即所谓“卡宾”。卡宾在 1960 年由苏联的科学家首次发现，后来在自然界的陨石中被鉴定出来，可通过物理和化学方法来制备和合成<sup>[13]</sup>。由  $sp$  链集合可形成三维分子晶体。由于卡宾组织呈树脂状，光波在其中形成散射，整个晶体呈白色，因此晶态卡宾(chaoite)也被称为“白碳”。除固态卡宾分子晶体外，在高温气相和液相的碳原子及人工合成的各种链状和环状碳也大都由  $sp$  杂化的碳原子组成。

$sp^2$  杂化的碳原子形成的是二维的石墨平面结构，石墨烯就是由  $sp^2$  杂化的碳原子组成的单原子层平面二维结构。无定形碳是无序的三维材料，其中既有  $sp^2$  杂化也有  $sp^3$  杂化的碳原子。天然产的土状石墨(amorphous graphite)则主要是由任意堆积的  $sp^2$  杂化的碳原子形成的石墨层状碎片组成的微晶，平面之间由于弱的相互作用可容易地相对移动，因此，土状石墨仍可看成是二维材料<sup>[14]</sup>。随热力学条件的不同，层面间弱的  $\pi$  键作用加强，微晶进一步长大，特别是在高温或催化剂的作用下，它们最终能形成理想的原子型石墨晶体。

碳原子在  $sp^3$  杂化时，四个  $\sigma$  键形成一个规则的四面体，成为三维的金刚石原子型晶体。由于每一个碳原子都有化学键中最强的四个  $\sigma$  键，因此金刚石有极



高的硬度。表 1-4 说明了碳的各种同素异形体的成键方式。

表 1-4 碳的各种同素异形体的成键方式

维度	材料	成键方式
三维	金刚石	$sp^3$
	石墨	$sp^2$
	无定形碳	$sp^2+sp^3$
二维	石墨烯	$sp^2$
	石墨炔	$sp+sp^2$
一维	碳纳米管	$sp^2$
零维	富勒烯	$sp^2+sp^3$

同素异形体涵盖了多形态 (polymorphism) 和多晶型 (polytypism) 两种概念。多形态主要是指结构和形态的变化, 而多晶型是指物质具有多种不同构型时结晶的能力。这类构型有两种完全相同的单元晶胞参数, 而另外的第三个是可变的, 并且经常是相邻层间距的整数倍。如前所述, 碳原子的  $sp^3$ 、 $sp^2$  和  $sp$  杂化可形成金刚石、石墨和卡宾三种同素异形体的典型形态, 而每一形态又可呈现出不同的晶型<sup>[15]</sup>。

碳的蒸发温度约为 4700 K, 只比其熔点 (约 4450 K) 略高, 因此液态碳的蒸气压很高。高蒸气压和大的碳碳键能使熔融的液态碳表面蒸发出的碳易于形成碳分子 [碳簇 (carbon cluster)], 而不是独立的碳原子。石墨在激光烧蚀或高压电弧放电时于受激状态下形成的碳也与之类似。在 4000 K 的高温气相中, 碳分子中的原子数按  $C_3 > C_1 \approx C_2 > C_5 > C_4$  的顺序减少,  $C_6$  以上仅有微量。在碳星、太阳、彗星及漫射的星际云中也发现有  $C_2$ 、 $C_3$ 。碳原子数低于 10 的碳簇常以线形链状形式存在, 略大一些的碳簇则为环状。但经计算,  $C_4$ 、 $C_6$ 、 $C_8$ 、 $C_{10}$  则以单环异构体更为稳定,  $C_{10} \sim C_{29}$  则以  $sp$  杂化的碳原子形成单环结构<sup>[16,17]</sup>。碳原子数在大于 30、小于 1000 时形成的碳层面都具有悬键 (dangling bonds), 即具有未结合的空键。为了减少悬键数, 石墨烯碎片会卷起形成弯曲结构, 边缘的六元环有收缩成五元环的趋势。尽管增加了应变能, 但消除悬键可使其总能量降低, 最终促使其形成封闭的笼状碳簇, 故封闭的碳壳比平面尺度小的石墨结构更稳定, 如富勒烯和碳纳米管等。笼状碳簇的特征是碳原子为偶数, 呈中空笼状, 碳原子全部在笼的外壳上, 这些由碳网形成的笼形分子被命名为富勒烯。富勒烯的形成是欧拉定律 (Euler's rule) 的奇妙结果, 曲率封闭的结构中必须有 12 个五元环才能完全满足拓扑学的需要, 使六元环晶格组成的石墨烯片能卷曲、封闭成笼状。因此在  $C_{60}$  和所有其他富勒烯 ( $C_{2n}$ ) 中都只有 12 个五元环, 而有  $n \sim 10$  个六元环, 表明以前认