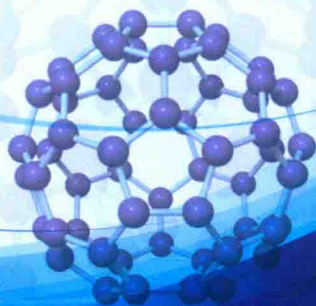


西安石油大学优秀学术著作出版基金资助

贵金属低维纳米材料的 结构和物理性质

杨阿平 甄艳坤 著



中国石化出版社


[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

西安石油大学优秀学术著作出版基金资助

贵金属低维纳米材料的 结构和物理性质

杨阿平



 中国石化出版社

内容提要

电子器件小型化使得纳米材料成为目前凝聚态物理和材料科学研究领域的前沿热门课题。本书通过第一性原理数值模拟计算对金基和硅基原子团簇的稳定构型、演变规律、电子性质、磁性和红外吸收谱进行了分析；阐述了贵金属(金、银和铜)单壁纳米管的几何结构、电子性质、振动和输运特性。涉及的领域有：原子与分子物理、材料物理、量子力学等。

图书在版编目(CIP)数据

贵金属低维纳米材料的结构和物理性质 / 杨阿平, 甄艳坤著.

—北京: 中国石化出版社, 2018. 9

ISBN 978 - 7 - 5114 - 5049 - 4

I. ①贵… II. ①杨… ②甄… III. ①贵金属 - 纳米材料 - 研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 223780 号

未经本社书面授权, 本书任何部分不得被复制、抄袭, 或者以任何形式或任何方式传播。版权所有, 侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址: 北京市朝阳区吉市口路 9 号

邮编: 100022 电话: (010) 59964500

发行部电话: (010) 59964526

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com

北京科信印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

850 × 1168 毫米 32 开本 7.25 印张 215 千字

2018 年 10 月第 1 版 2018 年 10 月第 1 次印刷

定价: 52.00 元

前 言

纳米(nm)不仅是一个空间尺度上的概念,也是一种新的思维方式。它将人类带入一个奇迹层出不穷的时代——纳米科技时代。正如发明了扫描隧道显微镜让人类“看”到了原子的诺贝尔化学奖得主 Rohrer 博士所指出的:“许多人认为纳米技术仅仅属于遥远的未来,没有什么实际意义。但我确信,纳米技术现在已经具有了与 150 年前的微米技术同等重要的意义,150 年前微米技术成为新的精度标准,奠定了工业革命的基础。最早学会使用微米科学技术的国家,都在工业发展中占据了巨大的优势,未来的科技将属于那些明智地接受纳米作为新标准并首先学习和使用它的国家。”当物质小到 $1 \sim 100\text{nm}$ ($10^{-9} \sim 10^{-7}\text{m}$) 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,使物质的很多性能发生质变,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。

纳米科技是指在纳米尺度上研究物质(包括原子、分子的操纵)的特性和相互作用,以及利用这些特性的多学科交叉的科学和技术,包括纳米生物学、纳米光电子学、纳米材料学、纳米机械学、纳米化学等学科。

低维纳米材料是指在三维空间尺度上至少有一维处于纳米量级的新型纳米材料,包括原子团簇、纳米线、纳米棒、纳米管及纳米带等。由于尺寸在某一或某几个维度的受限,体系的量子效应更加明显,因此呈现出很多奇特的物理现象。加之结构明确、性能可调,所以它们有望成为未来能源与信息技术的重要载体。对低维

纳米材料的性能研究和调控已成为目前纳米科技领域的重要方向之一。贵金属纳米材料是纳米材料的重要组成部分,由于其将贵金属独特的物理化学性质与纳米材料的特殊性能有机地结合起来,因而在化学催化、能源、电子和生物等领域有着广阔的应用前景。

本书作者一直从事低维纳米材料结构稳定性、电子结构和物性的研究,希望通过本书的出版,以供有关专业的教学工作者、学生及科技工作者交流讨论。全书共分7章。第一章为绪论,介绍了纳米材料的概念、分类、特性、制备、表征、发展趋势及研究现状,并介绍了几种典型的纳米材料的制备和特性;第二章介绍了第一性原理方法和数值模拟计算中所涉及的一些理论方法;第三章采用第一性原理方法研究中等尺寸中性金团簇 Au_n ($n = 17 \sim 26$) 的几何结构、稳定性和红外吸收光谱等性质;第四章建立 3d 过渡金属掺杂 Au_{24} 管状纳米团簇的理论模型并对掺杂后的电子结构和磁学特性进行了阐述;第五章介绍了第一性原理方法研究单壁(4,4)银纳米管的结构、电子和振动性质,以及输运特性;第六章分析了单壁银纳米管的结构和振动性质;第七章对贵金属(金、银和铜)单壁(4,2)纳米管的稳定性和振动特性进行了阐述。

本书由杨阿平和甄艳坤共同撰写,其中第三章~第八章由杨阿平撰写,第一章和第二章由甄艳坤撰写。全书由杨阿平进行统稿。此外,本书的出版得到了西安石油大学优秀学术著作出版基金、国家自然科学基金理论物理专项(项目号:11147115, 11304246)和陕西省教育厅专项科研项目(项目号:2013JK0630)的资助,作者在此一并表示衷心的感谢。

由于作者自身水平有限,加之纳米材料是一门新的学科且涉及知识面较广,疏漏和错误之处在所难免,敬请读者批评指正。

目 录

| | |
|--|-----|
| 第一章 概述 | 1 |
| 第一节 纳米材料简介 | 1 |
| 第二节 几种典型纳米材料的研究进展 | 4 |
| 第三节 纳米材料的制备方法 | 23 |
| 第四节 纳米材料的表征方法 | 30 |
| 第五节 原子团簇 | 44 |
| 第六节 贵金属管状纳米材料 | 54 |
| 参考文献 | 62 |
| 第二章 理论计算方法 | 79 |
| 第一节 第一性原理方法简介 | 79 |
| 第二节 密度泛函理论 | 80 |
| 第三节 基组和赝势 | 97 |
| 第四节 结构优化方法 | 102 |
| 第五节 非平衡格林函数方法 | 107 |
| 第六节 共振拉曼散射 | 115 |
| 第七节 第一性原理计算程序 | 118 |
| 参考文献 | 121 |
| 第三章 中等尺寸中性金团簇 Au_n ($n = 17 \sim 26$) | 130 |
| 第一节 计算细节 | 132 |

| | |
|--|-----|
| 第二节 研究成果和讨论 | 133 |
| 参考文献 | 144 |
| 第四章 3d 过渡金属原子掺杂管状 Au₂₄ 团簇 | 148 |
| 第一节 结构模型和计算细节 | 150 |
| 第二节 3d 过渡金属原子掺杂 Au ₂₄ 管状金团簇的磁性 | 152 |
| 参考文献 | 159 |
| 第五章 单壁银纳米管的第一性原理研究 | 164 |
| 第一节 结构模型和计算细节 | 167 |
| 第二节 研究成果和讨论 | 170 |
| 参考文献 | 181 |
| 第六章 单壁银纳米管的振动性质的第一性原理研究 | 186 |
| 第一节 结构模型和计算细节 | 189 |
| 第二节 研究成果和讨论 | 191 |
| 参考文献 | 202 |
| 第七章 贵金属(4,2) 纳米管振动特性的第一性原理研究 | 206 |
| 第一节 计算细节 | 208 |
| 第二节 研究成果和讨论 | 209 |
| 参考文献 | 218 |
| 附录 | 222 |

第一章 概述

第一节 纳米材料简介

纳米科学技术是 20 世纪末发展起来的具有巨大发展潜力的一门崭新学科。纳米 (nm) 是长度单位, $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$ 。一般来说, 纳米科学是研究纳米尺度范畴内原子、分子和其他类型物质运动和变化的科学, 而在同样尺度范围内对原子分子进行操纵和加工的技术则称为纳米技术。

我国著名科学家钱学森曾指出: “纳米科技是 21 世纪科技发展的重点, 会是一次技术革命, 而且还会是一次产业革命。”在科学和技术的发展史上, 蒸汽机使人类进入工业时代, 实现了机器代替人手; 晶体管和集成电路使人类进入信息时代, 实现了机器部分代替人脑。而纳米科技将使人类进入智能化的类生物体系的生产时代, 其最高宗旨是制造出类似于生物 (包括人类) 具有感官、智能、反馈、自修复等高级功能的机器设备。

早在 1959 年, 世界知名的物理学家、诺贝尔奖获得者理查·费曼 (Richard Feynman) 在他著名的演讲《在底部还有很大空间》中, 从“由下而上的方法 (bottom up)”出发, 提出从单个分子甚至原子开始进行组装, 以达到各种设计要求。他说道: “至少在我看来, 物理学的规律不排除一个原子一个原子地制造物品的可能性。”并预言: “如果我们对细微尺寸的物体加以控制的话, 将极大地扩充我们获得物性的范围。”这被视为纳米科技概念的灵感来源。1981 年, Gerd Binnig 等发明的具有原子量级分辨率的扫描隧道显微镜 (以及几年之后发明的原子力显微镜), 为我们揭示了一个可见的原子、分子世界, 对纳米科技的发展产生了积极促进作用。也正

是从 20 世纪 80 年代开始，纳米科技得到了迅速发展。与此同时，纳米尺度上的多学科交叉展现了巨大的生命力，迅速成为一个有广泛科学内容和潜在应用前景的研究领域。

纳米材料的发现和制备是纳米科技发展的物质基础和推动力，也是纳米科技中最为活跃、最接近应用的组成部分。近十几年来，纳米材料的开发一直是世界上的研究热点，已经逐渐成为一门新兴的学科。纳米材料是指在三维空间尺度上至少有一维处于纳米量级（1~100nm）的材料。当材料的空间尺度降低到纳米尺度的时候，会呈现出许多新奇的物理、化学性质，出现一些反常的现象，如表面效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应等，这些都是纳米材料的基本特性。正是这些特性使得纳米材料在电子学、光学、催化、陶瓷学、磁性数据存储和复合材料等领域都表现出强劲的应用潜力。

纳米材料是指在三维空间中该材料的基本单元至少有一维处于纳米量级（1~100nm）的材料，它是由尺寸介于原子、分子与宏观体系之间的纳米粒子所组成的材料。纳米材料的基本单元按维数可以分为以下 4 类。

（1）零维，指空间三维尺度都在纳米尺度，一般是指粒子尺寸小于 100nm，介于原子、分子和宏观物体之间的固体颗粒或者是粉末材料，如纳米颗粒及原子团簇等，可用作磁记录材料、磁流体材料、电池和电极材料、保温隔热材料、精密器件抛光材料、高效催化剂、人体修复材料、助燃剂、微芯片导热基片、光电子等敏感材料、抗癌剂、吸波隐身材料、封装材料和防辐射材料等。

（2）一维，指空间有两维是处于纳米尺度，如纳米管、纳米线、纳米棒、纳米带和纳米纤维等。最为典型的一维纳米材料是碳纳米管，碳纳米管有着不可思议的强度与韧性，质量却极轻，熔点是已知材料中最高的。不同结构的碳纳米管可以具有金属的

导电性，也可以具有半导体的性能，有时也可能在同一碳管上既具有金属的性质又具有半导体的性质。一维的纳米材料可以被广泛地用作微光纤材料、微导线、新型的传感器和发光二极管材料或激光材料等。单壁碳纳米管与半导体纳米线都曾被用于制备基本纳电子器件，如室温场效应管（FETs）、 $p-n$ 结二极管和变极器等。2001 年，科学家们分别利用碳纳米管与 GaN 纳米线作为基元组装制备了能够实现数字逻辑运算的电路，意味着我们“朝电子纳米计算机的实现迈出了激动人心的步伐”。

(3) 二维，指空间三维尺度有一维处于纳米尺度，如纳米薄膜、多层膜和超晶格等。自 2004 年被首次制得以来，石墨烯在电学、光学、热学和力学等方面均已展现出十分优异的性能。由于石墨烯卓越的性能源于量子限域效应，研究者随即开始探索其他性能出众的新型二维原子晶体材料，包括六方氮化硼、过渡金属二硫族化合物、黑磷和过渡金属碳化物等。它们性质多样且互补，涵盖了从导体、半导体、超导体到绝缘体各种类型。从最初的输运性质，到光电器件和自旋电子器件，再到后来的光/电催化剂、锂电池、太阳能电池、超级电容器等，二维材料已渗入众多现有的研究领域甚至开拓出一些新兴领域，有望在下一代信息传输器件和能源存储器件领域得到广泛应用。

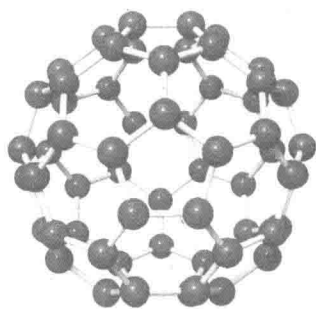
(4) 三维，指由零维、一维、二维中的一种或多种基本结构单元组成的复合材料，如纳米玻璃、纳米陶瓷、纳米介孔材料、纳米金属和纳米高分子等，纳米陶瓷不仅保持了传统陶瓷材料的优点，而且具有良好的力学性能，在适当的条件下，甚至能够具有超塑性。1992 年，美国 Mobile 公司的科学家们首次运用表面活性剂作为模板合成出介孔二氧化硅，命名为 MCM-41。这是继微孔沸石分子筛之后的又一类分子筛材料。纳米晶金属块体材料具有高强度、高电阻率和良好的塑性变形能力等许多传统材料无法比拟的优异性能。

第二节

几种典型纳米材料的研究进展

1. 富勒烯

富勒烯 (Fullerene) 是除石墨和金刚石外的第三种由偶数碳原子形成封闭笼状结构的一类新型碳的同素异构体。Kroto、Curl、Smalley 等在探索星际空间中长链碳分子的形成机制时, 发现了 C_{60} 的存在, 并且从布克米尼斯特·富勒的建筑设计中得到启发, 提出其由 20 个六元环和 12 个五元环构成的足球状分子, 从而获得了 1996 年的诺贝尔奖。图 1-1 所示为足球烯 C_{60} 的结构示意图。

图 1-1 足球烯 C_{60} 的结构

作为继金刚石和石墨之后人类发现的第三种碳结构形式, 富勒烯的独特结构以及由此带来的特性引发了人们极大的研究热情。富勒烯最独特和重要的性质之一就是它具有中空的笼状结构, 富勒烯内部空间的体积随着碳原子数目的改变而改变。以 C_{60} 为例, 其中心有一个半径为 3.6\AA 的空腔, 大碳数富勒烯的空腔远大于 3.6\AA , C_{240} 的笼内空腔半径可以达 10\AA 。这些空间远大于周期表中所有元素的原子和离子, 因此, 富勒烯球笼内部可以

包含金属、非金属原子和离子，甚至是小分子，形成富勒烯的笼内包合物。某些活泼的、通常情况下不可能捕获的物种，也可能在笼内得以存在。由于内嵌富勒烯是一类具有独特空间结构和电子性质的新型化合物，有许多优异的物理和化学性质，有可能发展成为超导材料、非线性光学材料、功能分子器件、生物示踪剂等新型材料。

富勒烯及内包富勒烯具有特殊的电学、光学、磁学、催化、生物活性等性能，在太阳能电池、高能电池、超导器件、医疗药物、新材料及石油化工等领域具有广泛的应用前景。例如 C_{60} 有良好的电子和能量受体，因而富勒烯非常有希望应用在光电转化、能量储存、分子开关等非线性材料方面。 C_{60} 的金属掺杂物是重要的有机超导材料，如 K_3C_{60} 为临界温度 18K 高温超导体，而 M_3C_{60} ($M = K, Na, Cs$ 等) 也证实为超导体。在生物学方面，Tokuyama 等于 1993 年报道了 C_{60} 的水溶性羧酸衍生物能解离 DNA，Friedman 等发现了二氨基二酸二苯基 C_{60} 衍生物能抑制人体免疫缺损病毒酶 HIVP。将富勒烯与卟啉、酞菁等平面共轭大环体系结合，可以制备出新型的给体—受体 (D-A) 体系，能够实现有效的光诱导电子转移，产生长寿命的电荷分离态，高的量子产率，这些性质使得富勒烯在非线性光学及光电功能材料与器件等领域具有广阔的应用前景。此外，富勒烯在有机软磁体材料、润滑剂等方面也有应用价值。

实验上制备富勒烯及其衍生物的方法主要有：石墨激光汽化法、石墨电弧放电法、苯火焰燃烧法、石墨高频电炉加热蒸发法、利用太阳能加热石墨法、萘热裂解法和有机合成法等。

2. 碳纳米管

1991 年，日本 NEC 公司的 S. Iijima 用真空电弧蒸发石墨电极，并对产物作高分辨透射电镜 (HREM) 分析，发现了具有纳米尺寸的碳的多层管状物——碳纳米管，简称碳管。碳纳米管主

要由呈六边形排列的碳原子构成数层到数十层的同轴圆管。层与层之间保持固定的距离，约 0.34nm，直径一般为 2 ~ 20 nm。

图 1-2 所示为碳纳米管的平面展开图。从图中可以看出，单层石墨片可以看作是由碳原子组成的蜂窝状六角形结构排列而成。它的一个原胞内有两个不等价的碳原子，所有碳原子之间形成 sp^2 共价键。碳纳米管的类型可由螺旋矢量 \vec{C}_h 来决定： $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ 。其中一对整数 (n, m) 用来唯一标记一个碳纳米管，而 \vec{a}_1 和 \vec{a}_2 是石墨面的两个基矢。螺旋矢量 \vec{C}_h 连接了石墨中的两个等价碳原子 O 和 A，与基矢 \vec{a}_1 的夹角 θ 被称为碳纳米管的螺旋角 ($0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$)。根据螺旋角的不同，碳纳米管又可以分为螺旋管和非螺旋管，非螺旋管包括 zigzag ($\theta = 0^\circ$) 和 armchair ($\theta = 30^\circ$) 碳纳米管，其它的螺旋角度对应的是螺旋管。3 种不同螺旋度的单壁碳纳米管的几何结构如图 1-3 所示，分别对应 zigzag (10, 0)，armchair (5, 5) 和螺旋管 (8, 4) 单壁碳纳米管。

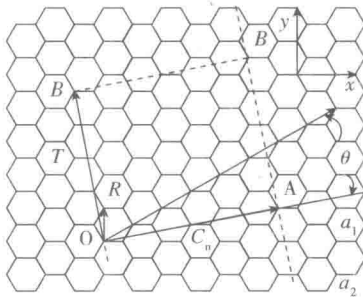


图 1-2 单壁碳纳米管的平面展开图

碳纳米管具有良好的力学性能，其拉伸强度达到 50 ~ 200GPa，是钢的 100 倍，密度却只有钢的 1/6。它的弹性模量可达 1TPa，与金刚石的弹性模量相当，约为钢的 5 倍。碳纳米管的

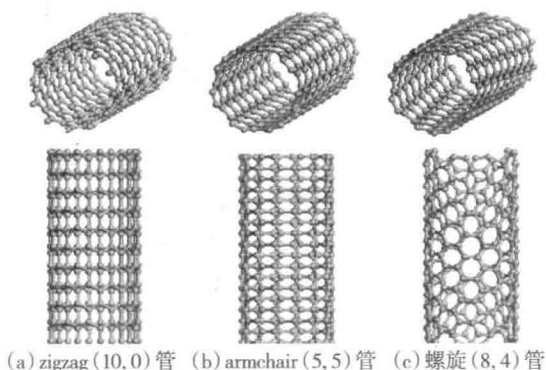


图 1-3 3 种不同螺旋度的单壁碳纳米管的俯视图和侧视图

结构虽然与高分子材料的结构相似，但其结构却比高分子材料稳定得多，是目前可制备出的具有最高比强度的材料。若以其他工程材料为基体与碳纳米管制成复合材料，可使复合材料表现出良好的强度、弹性、抗疲劳性及各向同性，给复合材料的性能带来极大的改善。

碳纳米管的硬度与金刚石相当，却拥有良好的柔韧性，可以拉伸。在工业上常用的增强型纤维中，决定强度的一个关键因素是长径比，即长度和直径之比。材料工程师希望得到的长径比至少是 20:1，而碳纳米管的长径比一般在 1000:1 以上，是理想的高强度纤维材料。2000 年 10 月，美国宾夕法尼亚州立大学的研究人员称，碳纳米管的强度比同体积钢的强度高 100 倍，质量却只有后者的 1/6 到 1/7。碳纳米管因而被称“超级纤维”。莫斯科大学的研究人员曾将碳纳米管置于 1011 MPa 的水压下（相当于水下 10000m 深度处的压强），由于巨大的压力，碳纳米管被压扁。撤去压力后，碳纳米管像弹簧一样立即恢复了形状，表现出良好的韧性。这启示人们可以利用碳纳米管制造轻薄的弹簧，用在汽车、火车上作为减震装置，能够大大减轻质量。

碳纳米管具有良好的导电性能，由于碳纳米管的结构与石墨的片层结构相同，所以具有很好的电学性能。理论预测其导电性能取决于其管径和管壁的螺旋角。当管径大于6nm时，导电性能下降；当管径小于6nm时，碳纳米管可以被看成具有良好导电性能的一维量子导线。Huang等通过计算报道了直径为0.7nm的碳纳米管具有超导性，尽管其超导转变温度只有 1.5×10^{-4} K，但是预示着碳纳米管在超导领域的应用前景。

碳纳米管具有良好的传热性能，碳纳米管具有非常大的长径比，因而其沿着长度方向的热交换性能很高，相对的，其垂直方向的热交换性能较低，通过合适的取向，碳纳米管可以合成高各向异性的热传导材料。另外，碳纳米管有着较高的热导率，只要在复合材料中掺杂微量的碳纳米管，该复合材料的热导率将可能得到显著的改善。此外，碳纳米管的熔点是已知材料中最高的。

常用的碳纳米管制备方法主要有：电弧放电法、化学气相沉积法、激光烧蚀法、固相热解法、辉光放电法、气体燃烧法以及聚合反应合成法等。

3. 石墨烯和类石墨烯二维材料

二维纳米材料被认为是具有原子级或者分子级的厚度和无限的平面尺寸的一类新型材料。因其特有的厚度尺寸和二维结构特点，不但会引起其材料本征性能的增强，而且还会产生一些相应块材不具备的新性质。此外，这类材料的发掘还将物质的微观电子结构和宏观的超薄、透明、柔性电子器件关联起来，真正实现材料的功能最大化和外形最小化目标。其中，最具代表性的二维材料就是石墨烯。由于石墨烯卓越的性能源于量子限域效应，研究者随即开始探索其他性能出众的新型二维原子晶体材料，包括六方氮化硼、过渡金属二硫族化合物、黑磷和过渡金属碳化物等(图1-4)。它们性质多样且互补，涵盖了从导体、半导体、超导体到绝缘体各种类型。从最初的输运性质，到光电器件和自旋电

子器件，再到后来的光/电催化剂、锂电池、太阳能电池、超级电容器等，二维材料已渗透入众多现有的研究领域，甚至开拓出一些新兴领域，有望在下一代信息传输器件和能源存储器件领域得到广泛应用。

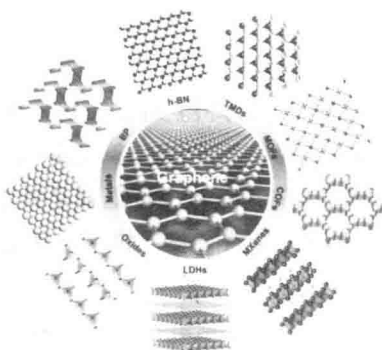


图 1-4 不同类型的典型超薄 2D 纳米材料的示意图

不同特性的需求极大地刺激了制备超薄二维纳米材料的不同方法的发展。现在比较固定的合成方法包括：微机械剥离、机械力辅助液体剥离、离子插入辅助液体剥离、离子交换辅助液体剥离、氧化辅助液体剥离、选择性刻蚀液体剥离、化学气相沉积 (CVD) 及湿化学法等。所有这些方法都可以归为两类思路，即自上而下和自下而上的思路。由于不同制备方法得到的二维材料也许会具有不同的结构特征，比如不同的物理、电子、化学和表面特性等，因此，对材料进行深入地表征是至关重要的。得到具有精确尺寸、成分、厚度、晶相、掺杂情况、缺陷、空位、应变、电子状态和表面状态对于理解制备出的二维纳米材料中结构特征和性质间的关系十分重要。因此，对这些材料使用了一系列先进的技术进行了表征，例如光学显微镜、扫描探针显微镜 (SPM)、电子显微镜、X 射线吸收精细结构光谱 (XAFS)、X 射线光电子能谱 (XPS) 和拉曼光谱等。更为重要的是，二维纳米

材料的这些特性使其在广泛的应用领域极具潜力，例如电子/光电子器件、催化反应、能量存储和转换、传感器以及生物医药。鉴于其独特的结构特征、出色的性质及极具前景的应用，二维材料已经成为凝聚态物理学、材料科学、化学及纳米科技领域最热门的研究课题。

按照不同材料的成分和晶体结构，可以将超薄二维纳米材料分为两类：层状材料和非层状材料。对于层状材料来说，每一层中的原子通过相互间强烈的化学键相连接，同时，层间通过较弱的范德瓦尔斯力结合组成块状晶体，石墨就是其中的典型例子。除了石墨外，还有很多其他层状材料，如六方氮化硼（h-BN）、过渡金属硫化物（TMDs）、石墨氮化碳（g-C₃N₄）、黑磷、过渡金属氧化物（TMOs）和层状双氢氧化物（LDHs）。这些物质的层状结构决定了它们可以通过自上而下的剥离方法（例如微机械剥离、机械力辅助液体剥离、离子插入辅助液体剥离）得到超薄二维纳米片。相比之下，其他一些材料是通过在三维范围内原子的或化学的键合形成块状晶体，如金属、金属氧化物、金属硫化物和聚合物。特别的是，它们可以依赖原子间的配位方式、原子排布或层间的堆垛方式来形成不同的晶相。这些晶相可以极大影响材料的性质和功能。

1) 石墨烯

石墨烯具有完美的二维晶体结构，它的晶格是由6个碳原子围成的六边形，厚度为一个原子层。在一个单一片中，两个碳原子间的距离约为1.42 Å。每层通过范德瓦尔斯力堆垛形成石墨，相邻两层间距约为3.35 Å。碳原子之间由σ键连接，结合方式为sp²杂化，这些σ键赋予了石墨烯极其优异的力学性质和结构刚性[图1-5(a)]。石墨烯的硬度比最好的钢铁大100倍，甚至超过钻石。在石墨烯中，每个碳原子都有一个未成键的p电子，这些p电子可以在晶体中自由移动，且运动速度高达光速的1/300，赋