



纳米科学技术大系
纳米安全性丛书

纳米碳管生物效应 与安全应用

贾 光 李文新 金朝霞 编著



科学出版社
www.sciencep.com

内 容 简 介

本书涉及多学科交叉的研究领域,介绍了纳米碳管的性质、制备方法、表征方法、化学和功能性修饰,在生物医学领域的应用,对实验动物的整体毒性、细胞毒性、分子毒性,环境和生态毒理学,纳米材料的职业健康防护等内容,介绍了纳米碳管从合成到应用及可能对人体健康和生态环境带来的潜在危害、控制策略等比较全面且最新的进展。

本书可供纳米科学与技术、医学与药学、公共卫生学、纳米技术标准化管理(纳米安全标准)、环境生态保护等领域的读者及政府部门和纳米技术产业中规章制度的制定者和决策者阅读和参考。

图书在版编目(CIP)数据

纳米碳管生物效应与安全应用/贾光,李文新,金朝霞编著. —北京:科学出版社, 2010

(纳米科学技术大系/白春礼总编·纳米安全性丛书/赵宇亮主编)

ISBN 978-7-03-027638-4

I. 纳… II. ①贾…②李…③金… III. 碳-纳米材料-安全性-研究 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 090655 号

责任编辑: 杨 震 张淑晓 沈晓晶 / 责任校对: 赵桂芬

责任印制: 钱玉芬 / 封面设计: 王 浩

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>

北京佳信达艺术印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010 年 5 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2010 年 5 月第一次印刷 印张: 18 1/4

印数: 1—2 200 字数: 344 000

定价: 65.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

《纳米安全性丛书》序

我国科学家的高水平研究成果，大部分发表在国外的影响力学术刊物上。长期以来，最新的知识总是在精通英语的发达国家首先传播，被他们的企业优先应用，率先开发出新性能、更安全的新产品，迅速占领发展中国家（如我国）的市场。我们之所以总是不得不跟踪别人的技术，自己缺乏技术创新能力，这是最重要的原因之一。在全球化的国际竞争中，这种局面不改变，中国的产业界和学术界将永远处于劣势地位。如何改变这种现状，是我们这个被叫做“科学家”的群体，应该承担的社会责任。

由于我们的母语不是英语，要求中国的企业家、负责产品设计和技术开发的研究人员以及科技管理部门和政策制定部门的政府工作人员，及时跟踪阅读国际学术刊物的相关英语论文，不是一个很现实的解决方案。因此，如果各个领域都有人组织专家，及时收集整理、归纳分析该领域的最新研究成果，不断编写出版成体系的中文书籍，把最新的知识提供给国内的需求者，如教育工作者，在学的研究生、大学生、中学生，产业界的新产品研发者，政府管理人员、政策制定和执行人员，科学普及者，基础科研人员，技术研发人员等，就会大大缩短有效利用最新科学研究成果来发展先进技术的周期，有助于我们抢占先机，在全球化的国际竞争中，占据有利地位。

这套《纳米安全性丛书》就是基于这个想法的一次尝试。

从国家利益来讲，基础研究不仅需要国际公认的高水平学术刊物发表高质量研究论文，也应该为国内纳税人及时提供系统的知识财富，尤其是便于那些国际化程度还不很高的大量的中国企业尽早使用。

因此，我们在完成国家“973”项目研究的同时，组织全国十余个研究机构的一线科研人员收集整理国内外陆续发表的与纳米安全性相关的最新资料，近百人参与了这套（10本）纳米安全系列中文书籍的编写工作。我们希望这套丛书能够为读者提供最为广泛的纳米材料的毒理学知识和安全性应用的基础知识，其内容涵盖在我国大规模生产和使用的纳米材料、生产规模还不小但是安全性争议很大的纳米材料、自然界没有而是完全人造的纳米材料等。

纳米产品和纳米技术的安全性问题正在成为发达国家限制“市场准入”的策略。中国能否抢先制定、提出各种纳米材料和产品的安全指标，事关巨大国家利益。要实现这一点，就必须率先获取充分的基础研究数据，培养和建立我国在纳米安全领域的高水平专业队伍。我们希望这套资料，能够为保障国家纳米科技整

编辑出版下去。为我国纳米科技各个相关基础学科和技术领域的科技工作者和研究生、本科生等，提供一套重要的参考资料。

这是我们努力实践“科学发展观”思想的一次创新，也是一件利国利民、对国家科学技术发展具有重要意义的大事。感谢科学出版社给我们提供的这个平台，这不仅有助于我国在科研一线工作的高水平科学家逐渐增强归纳、整理和传播知识的主动性（这也是科学研究回馈和服务社会的重要内涵之一），而且有助于培养我国各个领域的人士对前沿科学技术发展的敏感性和兴趣爱好，为提高全民科学素养做出贡献。

我代表《纳米科学技术大系》编委会，感谢为此付出辛勤劳动的作者、编委会委员和出版社的所有同仁们。

同时希望您，尊贵的读者，如获此书，开卷有益！



中国科学院常务副院长

国家纳米科技指导协调小组首席科学家

二〇〇九年四月于北京

《纳米科学技术大系》序

在新兴前沿领域的快速发展过程中，及时整理、归纳、出版前沿科学的系统性专著，一直是发达国家在国家层面上推动科学与技术发展的重要手段，是一个国家保持科学技术的领先权和引领作用的重要策略之一。

科学技术的发展和应用，离不开知识的传播：我们从事科学研究，得到了“数据”（论文），这只是“信息”。将相关的大量信息进行整理、分析、形成体系并实践，才变成“知识”。信息和知识如果不能交流，就没有用处，所以需要“传播”（出版），这样才能被更多的人“应用”，被更有效地应用，被更准确地应用，知识才能产生更大的社会效益，国家才能在越来越高的水平上发展。所以，数据→信息→知识→传播→应用→效益→发展，这是科学技术推动社会发展的基本流程。其中，知识的传播，无疑具有桥梁的作用。

整个 20 世纪，我国在及时地编辑、归纳、出版各个领域的科学技术前沿的系列专著方面，已经大大地落后于科技发达国家，其中的原因有许多，我认为更主要的是缘于科学文化的习惯不同：中国科学家不习惯去花时间整理和梳理自己所从事的研究领域的知识，将其变成具有系统性的知识结构。所以，很多学科领域的第一本原创性“教科书”，大都来自欧美国家。当然，真正优秀的著作不仅需要花时间和精力，更重要的是要有自己的学术思想和对这个学科领域的充分把握和高度概括的学术能力。

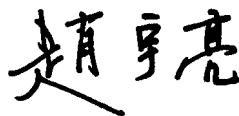
纳米科技已经成为 21 世纪前沿科学技术的代表领域之一。其对经济和社会发展所产生的潜在影响，已经成为全球关注的焦点。国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）会刊在 2006 年 12 月评论：“现在的发达国家如果不发展纳米科技，今后必将沦为第三世界发展中国家。”因此，世界各国，尤其是科技强国都将发展纳米科技作为国家战略。

兴起于 20 世纪后期的纳米科技，给我国提供了与科技发达国家同步发展的良好机遇。目前，各国政府都在加大力度出版纳米科技领域的教材、专著以及科普读物。在我国，纳米科技领域尚没有一套能够系统、科学地展现纳米科学技术各个方面前沿进展的系统性专著。因此，国家纳米科学中心与科学出版社共同发起并组织出版《纳米科学技术大系》，力求体现本领域出版读物的科学性、准确性和系统性，全面科学地阐述纳米科学技术前沿、基础和应用。本套丛书的出版以高质量、科学性、准确性、系统性、实用性为目标，将涵盖纳米科学技术的所有领域，全面介绍国内外纳米科学技术发展的前沿知识；并长期组织专家撰写、

体发展所需的安全性和国际竞争力做出贡献。

经过四年多的努力，春天的播种在秋天里有了收获，现在把它们献给国内读者，供研究生、本科生、与纳米药物安全性相关领域的科研人员，尤其是纳米产品研发生产的相关企业管理人员、纳米医药销售及使用人员以及政府药品监督管理部门等使用。

感谢国家科技部及时部署的纳米安全性“973”项目（No. 2006CB705600）的支持！感谢“973”项目专家组的智慧和指导！感谢《纳米科学技术大系》提供的这个优秀的平台！感谢《纳米安全性丛书》编委会专家和丛书编写老师、同学们的长期坚持和努力！感谢科学出版社林鹏总编、杨震编辑和张淑晓编辑的辛勤劳动！同时敬请相关专家及广大读者批评指正，并将这套丛书广泛应用于您的基础科研、产品研发和市场开发等工作中。这套丛书将供国家相关部门、国内纳米企业和纳米研究者使用，为我国相关法律法规的制定提供科学依据的同时，也为建立国家的纳米安全性数据库奠定基础，为我国纳米技术产业的可持续发展做出贡献。



《纳米安全性丛书》编委会

中国科学院纳米生物效应与安全性重点实验室

高能物理研究所

国家纳米科学中心

二〇〇九年十二月于北京

前 言

1991 年日本科学家 Iijima 第一次发现了碳的新型晶体结构——纳米碳管 (carbon nanotube, CNT), 自此开辟了碳科学发展的新篇章, 也把人们带入了纳米科技的新时代。近几年来, 随着研究的不断深入, 人们在纳米碳管的制备、结构、性能、应用等方面均有了长足的发展, 其制备已进入大批量生产阶段, 如目前 CNano 科技公司已经具备年生产多壁纳米碳管 500t 的能力。2002 年前, 很少有人考虑纳米碳管在研发、生产、加工、使用、运输过程中是否会对人类和环境带来危害。其后美国科学家的研究首次指出, 纳米碳管可以引起实验动物肺组织肉芽肿 (有可能像石棉纤维一样), 给人类健康带来隐患, 随后多国科学家相继指出了纳米碳管的各种毒性作用, 包括其在动物体内的迁移规律。从此, 除了材料学家、化学家和物理学家外, 环保主义者、伦理学家、社会学家、公共卫生学家等纷纷把注意力转移到纳米技术安全、环保和可持续发展的关键问题上来。多学科科学家的携手合作, 将为纳米技术的稳步发展保驾护航。

本书吸收多学科研究最新成果, 共分 9 章, 系统介绍了纳米碳管的制备方法、物理性质与表征方法、化学和功能化修饰, 在生物医学领域的应用, 对实验动物的整体毒性、细胞毒性、分子毒性, 环境和生态毒理学, 纳米材料的职业健康防护等内容。

本书可以为工作在纳米科学、纳米技术产业、纳米材料应用、医学及药理学、毒理学、公共卫生学、纳米技术标准化管理 (纳米安全标准)、环境生态保护等各个不同领域的读者们以及在政府部门和纳米技术产业中规章制度的制定者、决策者们提供纳米碳管从合成到应用及可能对人体健康和生态环境带来的潜在危害、控制对策等比较全面且最新的进展。

负责本书编写的有北京大学的贾光教授、中国科学院上海应用物理研究所的李文新研究员和中国人民大学的金朝霞教授。参与本书编写的还有来自中国科学院上海应用物理研究所的黄庆、诸颖、于伯章、樊春海、吴胜伟、吴国忠、陈仕谋、苏媛媛、张小勇、胡文兵、李静、吕敏、耿马可, 以及来自上海大学的王海芳、刘佳蕙、杨胜韬、刘元方, 北京大学的王翔、甄森、臧嘉捷、何康敏、郭健、宋艳双、刘晓华、陈田、沈臻霖、钱琴等。感谢在本书编写过程中, 上海大

学王海芳教授给予的诸多建议和意见。感谢郭健秘书对全书统稿所付出的辛勤劳动。

由于纳米碳管研究涉及多个学科领域，且是新生的材料，其发展迅猛，新发现、新概念、新理论、新成果、新技术不断涌现；加之作者的水平有限，因此，书中章节的编排可能不尽合理；同时，由于篇幅所限，内容多有疏漏，敬请读者批评指正。

作 者

2010 年 1 月

目 录

《纳米科学技术大系》序

《纳米安全性丛书》序

前言

第 1 章 纳米碳管的制备方法	1
1.1 纳米碳管及其他碳材料概述	1
1.2 纳米碳管的结构特点	5
1.3 纳米碳管的制备方法	6
1.3.1 直流电弧法制备纳米碳管	6
1.3.2 激光烧蚀法制备纳米碳管	7
1.3.3 化学气相沉积法制备纳米碳管	8
1.3.4 其他热合成法	11
1.3.5 双壁纳米碳管的制备	11
1.3.6 纳米碳管的可控制备	12
1.4 纳米碳管的生长机理	15
参考文献	18
第 2 章 纳米碳管的物理性质与表征方法	25
2.1 纳米碳管的物理性质	25
2.1.1 纳米碳管的机械性质	25
2.1.2 纳米碳管的电学性质	26
2.1.3 纳米碳管的磁学性质	27
2.1.4 纳米碳管的表面性质与孔结构	28
2.1.5 纳米碳管的其他性质	32
2.1.6 双壁纳米碳管的性质	33
2.2 纳米碳管的表征方法	33
2.2.1 纳米碳管的分析表征方法概述	33
2.2.2 纳米碳管的形貌表征	34
2.2.3 纳米碳管中金属杂质的表征方法——中子活化法与电感耦合等离子体光谱法	36
2.2.4 纳米碳管的拉曼光谱表征	37
2.2.5 纳米碳管的吸收光谱表征——近红外、红外与紫外可见吸收	

光谱·····	41
2.2.6 纳米碳管的核磁表征·····	43
2.2.7 纳米碳管的热重分析表征·····	44
2.2.8 X射线光电子能谱的表征·····	44
2.2.9 ζ 电位表征纳米碳管的悬浮体系·····	46
2.2.10 生物医学用纳米碳管的主要表征方法·····	48
参考文献·····	48
第3章 纳米碳管的化学和功能化修饰 ·····	58
3.1 纳米碳管的结构和化学性质·····	59
3.2 纳米碳管的化学修饰·····	61
3.2.1 羧基的衍生反应·····	61
3.2.2 环加成反应·····	65
3.2.3 其他加成反应·····	67
3.2.4 氢化、臭氧和氟化反应·····	69
3.3 纳米碳管的非共价修饰·····	71
3.3.1 表面活性剂·····	72
3.3.2 天然化合物·····	72
3.3.3 聚合物·····	73
3.3.4 芳香环化合物·····	73
3.3.5 环糊精·····	74
3.3.6 生物大分子·····	75
3.4 纳米碳管化学修饰中的特殊技术和方法·····	76
3.4.1 机械方法·····	76
3.4.2 微波技术·····	77
3.4.3 紫外线辐照·····	77
3.4.4 γ 射线辐照·····	78
3.4.5 高温处理·····	79
3.5 纳米碳管的填充·····	80
3.5.1 常用的纳米碳管填充方法·····	80
3.5.2 填充物在管内的物理化学性质·····	83
3.5.3 管内填充物的稳定性及其释放·····	86
3.6 用于生物学效应检测的纳米碳管化学处理·····	87
3.6.1 纳米碳管的纯化·····	88
3.6.2 纳米碳管的切割·····	91
3.6.3 纳米碳管的筛选·····	92

3.6.4 纳米碳管生物安全性检测中的若干化学问题	94
参考文献	95
第4章 纳米碳管在生物医学领域的应用	114
4.1 纳米碳管作为传感器的应用	114
4.1.1 概述	114
4.1.2 纳米碳管作为物理和化学传感器	115
4.1.3 纳米碳管作为生物传感器	116
4.2 纳米碳管作为药物载体的应用	122
4.2.1 作为药物载体的纳米碳管基本性质	122
4.2.2 小分子药物	124
4.2.3 基因药物	126
4.2.4 生物大分子药物	127
4.3 纳米碳管的光、电、磁学性质在医药领域中的应用	132
4.3.1 纳米碳管的自发荧光成像	132
4.3.2 纳米碳管的核磁共振成像	134
4.3.3 纳米碳管光热转换在肿瘤治疗中的应用	135
4.3.4 纳米碳管电磁性质在肿瘤治疗中的应用	136
4.4 生物医用材料	138
4.4.1 纳米碳管/无机复合材料	138
4.4.2 纳米碳管/聚合物复合材料	140
4.4.3 其他生物医学材料	145
4.5 纳米碳管在环境领域的应用	150
参考文献	153
第5章 纳米碳管对实验动物的整体毒性	169
5.1 纳米碳管的生物分布研究进展	170
5.1.1 静脉注射的生物分布情况	170
5.1.2 呼吸道暴露的生物分布情况	175
5.1.3 胃肠道暴露的生物分布情况	177
5.1.4 其他暴露途径的情况	178
5.1.5 展望	179
5.2 纳米碳管的呼吸毒性和肺损伤	180
5.2.1 纳米碳管长度	180
5.2.2 纳米碳管直径	181
5.2.3 纳米碳管比表面积	182
5.2.4 纳米碳管团聚和分散	182

5.2.5 纳米碳管的杂质——金属及有机物的影响	183
5.2.6 纳米碳管的致病过程	183
5.3 纳米碳管对实验动物其他脏器的损伤	185
5.3.1 心血管系统	185
5.3.2 肝脏	186
5.3.3 神经系统	187
5.3.4 脾脏	187
5.3.5 其他器官	187
5.4 纳米碳管对皮肤的损伤	188
5.4.1 经皮吸收途径	188
5.4.2 皮肤的损伤	189
5.5 纳米碳管体内实验局限性及展望	190
5.5.1 体内实验方法比较	190
5.5.2 实验动物外推于人的局限性	192
参考文献	193
第6章 纳米碳管的细胞毒性	200
6.1 纳米碳管与细胞相互作用概述	200
6.2 纳米碳管理化性质与细胞毒性	201
6.2.1 纳米碳管的种类	202
6.2.2 纳米碳管所含杂质	202
6.2.3 纳米碳管的长度、直径和长径比	203
6.2.4 纳米碳管团聚和水溶性修饰	204
6.3 纳米碳管毒性概述	205
6.3.1 纳米碳管细胞毒性概述	205
6.3.2 细胞凋亡和细胞死亡	207
6.3.3 纳米碳管的遗传毒性	207
6.3.4 纳米碳管对线粒体的影响	209
6.4 纳米碳管细胞毒性研究中需注意的问题和展望	212
6.4.1 纳米碳管定性及定量表征	212
6.4.2 纳米碳管的高吸附活性和细胞跨膜能力对细胞毒性的影响	214
6.4.3 纳米碳管对常规细胞生物学效应检测方法的影响	215
6.4.4 纳米碳管对不同细胞系毒性结果差异	219
6.4.5 展望	220
参考文献	221

第 7 章 纳米碳管的分子毒性	226
7.1 纳米碳管对细胞内生物大分子的影响	226
7.2 纳米碳管与细胞信号转导	227
7.3 纳米碳管免疫效应	228
7.3.1 纳米碳管对免疫细胞的效应	228
7.3.2 纳米碳管对免疫功能的影响	232
7.3.3 纳米碳管引起免疫毒性的机制	236
7.3.4 纳米碳管免疫毒性研究的挑战	236
7.4 纳米碳管与氧化应激	236
7.4.1 氧化应激	236
7.4.2 纳米碳管氧化应激研究	237
7.4.3 影响纳米碳管氧化应激能力的因素	239
7.5 自由基和钙离子相关信号的改变	240
参考文献.....	241
第 8 章 纳米碳管的环境和生态毒理学	245
8.1 环境中的纳米碳管和生物暴露	245
8.2 纳米碳管的水环境毒理学研究	246
8.2.1 水生生物对纳米碳管的摄取	247
8.2.2 纳米碳管对水生生物的毒理效应	250
8.2.3 纳米碳管对水生生物可能的毒性机制	253
8.2.4 纳米碳管水环境毒理学研究的不足及展望	254
8.3 纳米碳管对环境生态的影响和评估	255
8.3.1 纳米碳管对环境生态的影响概述	255
8.3.2 纳米碳管对不同环境介质的影响	257
8.3.3 纳米碳管对环境生态影响的评估	258
8.4 纳米碳管的特性对环境毒性检测和评估的影响	259
8.5 纳米碳管环境毒性的降低和综合治理	261
8.5.1 无毒或低毒纳米碳管的合成	261
8.5.2 纳米碳管的物理预处理	261
8.5.3 纳米碳管的化学处理和修饰	262
8.5.4 改善生产环境, 制定纳米碳管安全生产的标准和规范	263
8.5.5 环境的综合治理	264
参考文献.....	264
第 9 章 纳米材料的职业健康防护	267
9.1 纳米材料危害管理的现状	267

9.2 危害和风险评估	268
9.3 风险管理体系	269
9.4 纳米材料控制体制	269
9.4.1 上市前检测	269
9.4.2 终止使用和低毒替代	269
9.4.3 工艺控制	270
9.4.4 环境监测	270
9.4.5 个人防护装备	271
9.4.6 生物监测	271
9.4.7 医学筛查和健康监护	272
参考文献.....	272

第 1 章 纳米碳管的制备方法

1.1 纳米碳管及其他碳材料概述

碳是自然界中广泛存在的一种元素，也是人类最早认识的几种元素之一。碳在自然界有 3 种同位素形式，其中， ^{12}C 占 98.9%， ^{13}C 占 1.10%， ^{14}C 的含量非常小（摩尔分数 $<10^{-12}$ ）。1957 年，著名的质谱学家 Nier 和化学家 Ölander 提出以 $^{12}\text{C}=12$ 为相对原子质量标度的方案，认为这种标度方法有利于采用质谱法测定各种元素的相对原子质量。1961 年，国际纯粹与应用化学协会（IUPAC）正式将 $^{12}\text{C}=12$ 确定为相对原子质量的新基准。从此，常用的相对原子质量的定义为“一种元素的 1 mol 原子的平均质量与 ^{12}C 同位素 1 mol 原子质量的 $1/12$ 之比”^[1]。而碳也可以说是周期表上最为独特的一种元素。碳原子的价电子层结构为 $2s^2 2p^2$ ，它与很多其他元素以多种成键形式结合，构成了种类繁多的含碳化合物。而碳-碳之间也有多种成键形式（图 1-1），其 6 个核外电子中的 2 个电子填充在 $1s$ 轨道上，其余 4 个电子可填充在 sp^3 、 sp^2 或 sp 杂化轨道上，形成金刚石、石墨、纳米碳管（CNT）或富勒烯这 4 种基本的同素异形体，其中，石墨和金刚石是自然界存在的，已为大家所熟知，而富勒烯则是由 Kroto 等合成的^[2]，纳米碳管则是 1991 年由日本 NEC 实验室的 Sumio Iijima 首次用电镜发现的^[3]。金刚石中每个碳原子中的 4 个价电子以 sp^3 形式杂化，与另外 4 个碳原子形成 σ 共价键。这种三维网络结构使得金刚石成为已知最硬的材料之一 [图 1-1(a)]。 σ 共价键的键长为 0.15 nm，键能为 360 kcal/mol（注：1kcal = 4.186 75kJ）。同时，由于金刚石中的电子形成 σ 共价键，没有离域 π 键，因此它是电绝缘体。而石墨中每个碳原子的 3 个外层电子占据平面状 sp^2 杂化轨道，形成 3 个面内 σ 共价键，余下一个面外的 π 轨道。这种成键方式导致形成一个平面六边形网格结构 [图 1-1(b)]。范德华力将这些六边形网格片层互为平行地结合在一起，面间距为 0.34 nm。石墨面内的 σ 共价键键长为 0.14 nm，键能为 420 kcal/mol。因此，与金刚石相比，石墨在面内方向上更加牢固。另外，石墨面外的 π 轨道分布在石墨平面的上下，因此石墨具有更高的热导率与电导率。石墨片层之间弱的范德华力使得石墨片层之间易于滑动，使其成为理想的润滑材料。六方碳是石墨在高温高压下转变成金刚石过程中的一种结构形式，保留了石墨的六方晶体结构，是金刚石的一种异形结构 [图 1-1(c)]。它在自然界有极少量存在，据说是流星冲撞地球时产生的，而在实验室中使用爆炸方法也可以形

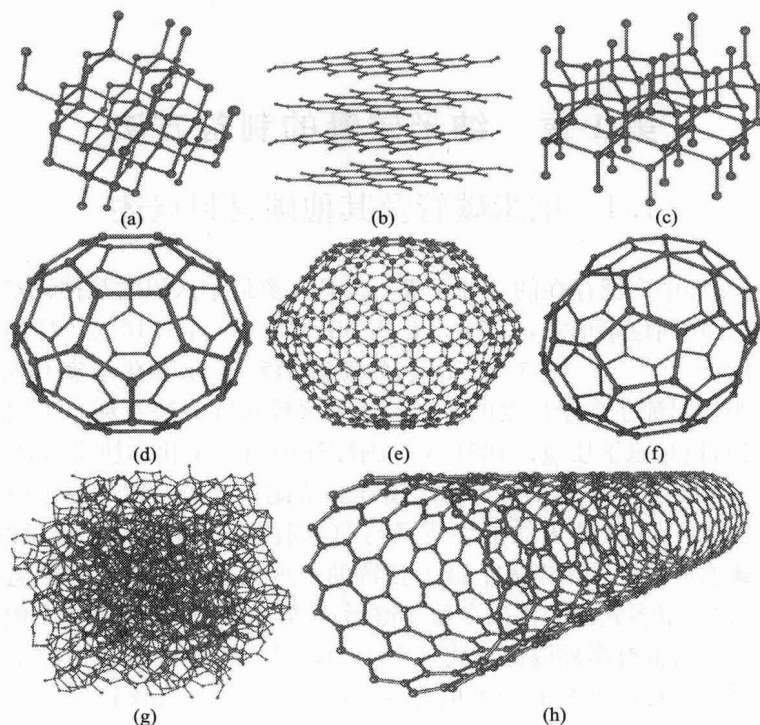


图 1-1 碳的不同杂化形式及所构成的不同纳米结构

(a) 金刚石; (b) 石墨; (c) 六方碳; (d) C_{60} ; (e) C_{540} ; (f) C_{70} ; (g) 无定形碳;
(h) SWCNT (引自 <http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon>)

成,甚至是在通过化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 法热解一种特殊的聚合物聚氢化卡宾碳 [poly (hydridocarbyne)] 时也可以产生^[4]。根据上海交通大学与美国内华达大学研究人员的理论模拟,这种六方碳比金刚石还要硬 58%^[5]。而纳米碳管可以看作是石墨片卷曲形成的空心圆柱体。纳米碳管中的成键主要是 sp^2 杂化,不过在卷曲的过程中会导致量子限域和 σ - π 再杂化,其中的 3 个 σ 键稍微偏离平面,而离域的 π 轨道更加偏向管的外侧。这些成键的特点使得纳米碳管比石墨具有更高的机械强度,更为优良的导电、导热性能,其化学活性也更高。同时,由于六方形网格结构中可以出现五元环和七元环等拓扑缺陷,形成闭口、弯曲、环形和螺旋形的纳米碳管。富勒烯 (C_{60}) 类分子由 20 个六元环和 12 个五元环构成,与纳米碳管类似,尽管其碳原子的成键也是 sp^2 ,由于高度弯曲而具有一定的 sp^3 特征^[6,7]。富勒烯分子中的特殊键合结构赋予其许多新奇的性质。除此之外,碳原子之间也会形成 sp 杂化的卡宾 (carbyne)^[8],

在这种杂化形式中两个 σ 键形成一维的链状结构, sp 链集合可形成三维分子晶体, 其外形呈树脂状, 对光波有散射, 因此呈现白色, 也被称为“白炭”^[8]。除固态卡宾分子晶体外, 各种高温气相和液相的碳、人工合成的链状与环状碳也是 sp 杂化的^[9,10]。

如果不同杂化程度的碳原子以或多或少的比例任意排列混合在一起, 还可以形成另外一种碳的存在形式, 即无定形碳, 它们都是短程有序的三维材料, 如日常生活中经常碰到的活性炭、炭黑、烟炱、焦炭、玻璃碳等。

工业上常用的碳纤维诞生于 18 世纪中期, 是通过纤维素碳化而成的, 作为灯丝使用, 后来被钨丝取代。1950 年, 随着宇航和军工发展的需要, 碳纤维这种高拉伸强度、高拉伸模量、低密度、耐高温、耐腐蚀的高性能材料再一次引起人们的研究兴趣。1950 年人造丝基的碳纤维研制成功, 并于 1959 年由美国联合碳化公司 (UCC) 实现工业化。现在常用的碳纤维一般是通过加热分解黏胶、聚丙烯腈或沥青使其碳化而形成的, 由类似于石墨的薄片沿纤维轴向排列而成, 各个薄片层堆积不规则, 非三维有序排列; 而在石墨中这些薄片间是由较弱的范德华力连接的。根据使用原料的聚合物结构的不同, 碳纤维的结构与性质均有所不同。聚丙烯腈制得的碳纤维弹性强度高, 而由其他原料如中间相沥青制得的碳纤维的杨氏模量更高, 并且导热性好。碳纤维主要用于复合物的增强, 如聚合物基、碳基和金属基复合材料的制备。

天然金刚石非常硬, 具有广泛的用途, 但是其在自然界中的含量很少, 因此人们多年来一直在研究人工合成金刚石的方法, 现已成功地在高温高压条件下合成了金刚石。近年来, 人们对富勒烯与纳米碳管在高压下的相行为格外关注。通过对金刚石、石墨、富勒烯和洋葱碳的热力学稳定性的研究, 人们发现随着尺寸的减小, 纳米碳的成键形式会出现 $sp^2 \rightarrow sp^3 \rightarrow sp^2$ 的变化, 形态上就是石墨 (或是石墨层卷曲形成的纳米碳管) $\rightarrow$ 纳米金刚石 $\rightarrow$ 纳米洋葱的变化。在 2 nm 以上, 纳米金刚石是稳定相^[11,12]。然而, 近来引起人们广泛关注的纳米金刚石并不是通过纳米碳管在高温高压下的相变来获得的。其常用的制备方法是爆轰纳米金刚石 (detonation nanodiamond) 法^[13]。纳米金刚石的定义比较宽泛, 可以是纯的金刚石膜或金刚石颗粒以及金刚石结构的类似物, 只要其尺寸为 1~100 nm, 结构是以金刚石为主体的都属于纳米金刚石 (图 1-2)。通过爆轰法制备的纳米金刚石材料具有不同的金刚石纯度, 并且由于爆轰后对烟灰提取纯化的方法不同, 在金刚石颗粒的表面拥有不同类型的官能团。纳米金刚石不仅具有金刚石的高硬度, 而且具有纳米材料特有的尺寸效应、大比表面积效应, 并且近年来人们对纳米金刚石在生物医学方面的应用也有初步的研究, 发现纳米金刚石基本没有毒性^[14], 同时其大比表面积所特有的强吸附能力使其可以作为药物载体^[15]。

石墨烯的结构比较简单, 是由碳原子六边形的网格平铺的一个单层石墨片,