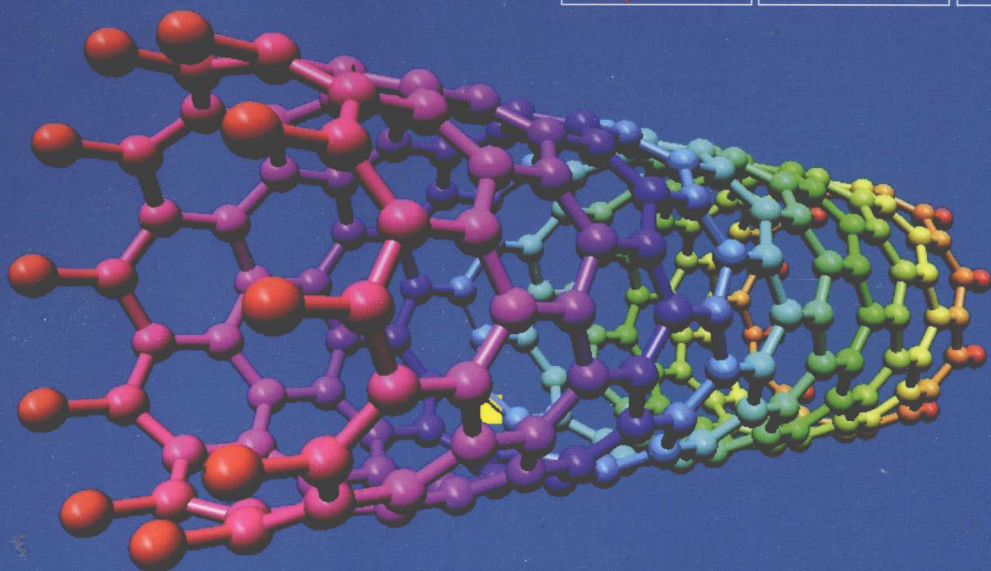
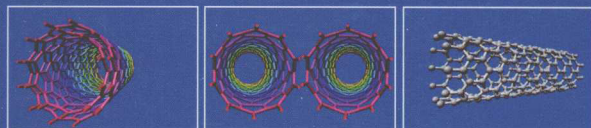


任冬梅 李宗圣 郝鹏鹏 编著

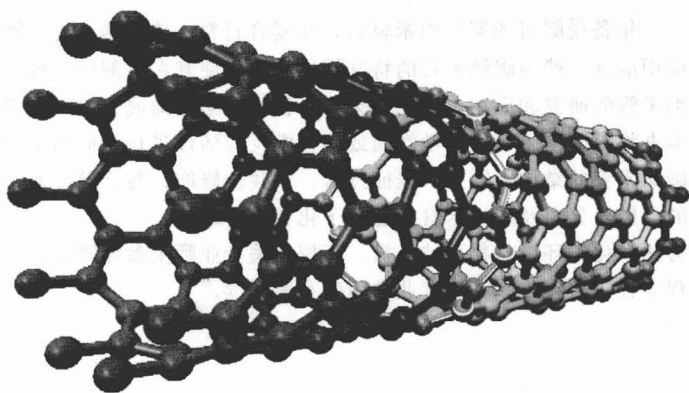


碳纳米管化学

Chemistry of Carbon Nanotubes



化学工业出版社



碳纳米管化学

★Chemistry of Carbon Nanotubes

任冬梅 李宗圣 郝鹏鹏 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

碳纳米管是近年备受瞩目的明星纳米材料，在复合材料、传感器、光电器件等领域具有广泛的应用前景。然而碳纳米管的特殊结构和性质使其在溶剂中很难分散，极大阻碍了对碳纳米管的研究和应用，因此，碳纳米管的化学修饰成为解决其应用的前提条件之一。本书将对碳纳米管的化学性质或其化学反应活性进行全面而又简要的介绍，内容涉及碳纳米管的结构、纯化、表征技术、非共价修饰、共价键修饰、管中化学、碳纳米管的分散及分离及碳纳米管的超分子化学等方面。

本书可作为化学化工环境材料科技人员、高校相关专业师生参考阅读，也可作为安全技术及工程工程、防灾与减灾等专业的师生参考阅读。

图书在版编目 (CIP) 数据

碳纳米管化学/任冬梅, 李宗圣, 郝鹏鹏主编. —北京:
化学工业出版社, 2013. 1
ISBN 978-7-122-15678-5

I. ①碳… II. ①任…②李…③郝… III. ①碳-纳米材料-
应用化学 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 250188 号

责任编辑: 周永红
责任校对: 宋 夏

装帧设计: 韩 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京市振南印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 14 字数 270 千字 2013 年 4 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

自 1991 年发现碳纳米管以来,其独特的结构和物理化学特性迅速引起世界范围内物理、化学、材料等科学界的研究热潮。然而由于碳纳米管之间强的范德华作用力,使其在溶液中易聚集成束,几乎不溶于任何溶剂,极大阻碍了对碳纳米管进行分子水平性质的研究及操作应用,也很难将它纳入生物体系,大大限制了碳纳米管在各领域的实际应用。为了充分开发它们的潜能,必须克服固有的范德华力来实现高分度的分散。因此,对碳纳米管这个特殊表面进行适当的修饰以改善其溶解/分散性能,成为解决碳纳米管性质研究和走向实际应用的一个关键问题。本书试图就碳纳米管功能化的研究现状及未来发展趋势作简明扼要的介绍。

第一章阐述碳纳米管的结构和特性,让初次接触这一神奇一维纳米材料的人们对碳纳米管的发现、独特的性能及可能的应用前景有个概括性的了解。在初步了解碳纳米管引人之处之后,第二章将面临碳纳米管研究的首要问题,即制备、纯化及表征,这也是限制碳纳米管应用的主要问题,尤其是具有优异性能的单壁碳纳米管在制备过程中不可避免地带有金属催化剂和无定形碳等杂质,极大阻碍了对其性质的研究和应用。经过近 20 年的发展,随着科学技术的发展及研究的深入,碳纳米管的规模化制备、纯化及表征技术不断完善。本章重点介绍了电弧法、激光蒸发法、CVD 法、太阳能法等制备 CNTs 技术,继制备技术之后,介绍了纯化碳纳米管的方法及各种电镜和光谱表征技术。

从第三章开始,进入碳纳米管化学的研究,首先探讨了碳纳米管价键结构特征,介绍利用碳纳米管本征缺陷,端口的羧基进行衍生化制备功能化 CNTs 的方法,如酯化反应、酰胺化反应。接着第四章介绍了共价修饰碳纳米管管壁的反应,比如管壁的氟化和脱氟化反应、管壁的[1+2]、[2+3]、[2+4]环加成反应、管壁的亲核、亲电加成反应等。管壁的共价功能化在极大改善了碳纳米管溶液分散/溶解性能的同时,也一定程度破坏了 CNTs 的石墨晶格结构,改变了碳纳米管的电子特性,因此通过共价修饰可对 CNTs 的性质进行调控。为了减少或避免共价修饰对 CNTs 结构的破坏,可对 CNTs 进行非共价修饰,所以在第五章中介绍了非共价功能化 CNTs 的方法,如超分子功能化、生物分子功能化,非共价修饰在完整保留碳纳米管结构的同时也极大提高了 CNTs 的水溶性和生物兼容性。至此碳纳米管管外化学介绍完毕,接着进入第六章碳纳米管管内化

学，即碳纳米管的填充，如填充金属化合物、无机分子等。第七章介绍了碳纳米管的分散和分离，按照碳纳米管的直径或手性进行分离的方法以解决碳纳米管多分散性问题，比如电泳分离法、色谱分离法、密度梯度离心分离法等。

目前，通过一定的分子或功能基团对碳纳米管进行化学修饰已成为制备具有特定功能复合材料的研究热点。第八章介绍了基于卟啉共价修饰碳纳米管的电子给体-受体体系的构建及光物理性质研究，探讨了复合体系结构对能量转移效率、非线性光学性质等影响，对于深入研究光合作用机理及构建纳电子器件具有重要的理论和现实意义。第九章介绍了碳纳米管优异的力学、热学等物理特性在复合材料方面的研究及应用。

本书得以出版要感谢化学工业出版社的大力支持，感谢首都经济贸易大学及安全与环境工程学院有关的领导的指导与帮助。感谢郭震、王勇毅、钮英键、杨玲、刘志敏、李伟、文华、任慧英、陈蒲晶、刘福成等同志给予的辛勤付出。

本书在编写过程中参考了相关领域的著作、文献，在此向有关作者致以谢忱。由于编者的知识、时间及水平有限，书中错误、疏漏之处在所难免，衷心希望专家、学者及广大读者对本书的疏漏之处给予批评指正。

编者
2012年9月



第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.1.1 小尺寸效应	1
1.1.2 表面效应	2
1.1.3 量子尺寸效应	3
1.1.4 宏观量子隧道效应	3
1.2 碳纳米管的发现	5
1.3 碳纳米管的结构	6
1.4 碳纳米管的特性	8
1.4.1 机械性能	8
1.4.2 热学性质	9
1.4.3 导电性能	9
1.4.4 吸附性能	9
1.5 碳纳米管的应用	10
1.5.1 超级电容器	10
1.5.2 锂离子电池	11
1.5.3 氢气存储	12
1.5.4 电子器件	13
1.5.5 碳纳米管修饰电极	14
1.5.6 纳米机械	14
1.5.7 碳纳米管复合材料	15
1.5.8 在生物医学方面的应用	16
1.6 碳纳米管的功能化	18
参考文献	19
第 2 章 碳纳米管的制备、纯化及表征	21
2.1 碳纳米管的制备	21
2.1.1 石墨电弧法	21

2.1.2	激光蒸发法	23
2.1.3	化学气相沉积法	23
2.1.4	其他合成方法	25
2.2	碳纳米管的纯化	26
2.2.1	硝酸纯化法	27
2.2.2	盐酸纯化法	28
2.3	碳纳米管的表征技术	29
2.3.1	透射电子显微镜 (TEM) 表征	29
2.3.2	扫描隧道显微术 (SEM) 表征	30
2.3.3	原子力显微镜 (AFM) 表征	30
2.3.4	拉曼光谱表征	31
2.3.5	X 射线衍射光谱 (XRD)	34
2.3.6	紫外可见近红外吸收光谱	34
2.3.7	红外光谱	36
2.3.8	热失重	36
2.4	结束语	36
	参考文献	37

第 3 章 碳纳米管的缺陷化学 39

3.1	碳纳米管的价键特征和功能化修饰机理	39
3.2	CNTs 缺陷类型及产生	41
3.3	SWNTs-COOH 羧基含量的测定	42
3.4	缺陷功能化 CNTs	45
3.4.1	可溶性 CNTs 衍生物	45
3.4.2	CNTs 共修饰	49
3.4.3	CNTs 管端不对称修饰	49
3.4.4	纳米粒子和量子点	50
3.4.5	表面共价修饰 CNTs	50
3.4.6	基于 CNTs 的分子电子器件	52
3.4.7	CNTs 集成 Donor/Acceptor 组装	52
3.4.8	CNTs 功能复合材料	54
3.4.9	CNTs 作为聚合物增强助剂	55
3.4.10	生物功能化 CNTs	56
3.4.11	金属络合物配位	57
3.4.12	碳纳米管之间的“焊接”	58

3.5 官能团转换	58
3.6 结束语	59
参考文献	59
第 4 章 碳纳米管的共价管壁化学	61
4.1 引言	61
4.2 CNTs 的氟化及氟化 CNTs 的亲核取代反应	61
4.3 CNTs 的氢化	64
4.4 CNTs 的环氧化	64
4.4.1 卡宾和氮宾的加成	65
4.4.2 亲核环丙烷化: Bingle 反应	67
4.4.3 CNTs 的硅烷化	68
4.5 [1, 3]-环加成反应	68
4.5.1 两性离子环加成	68
4.5.2 甲亚胺叶立德加成反应	69
4.5.3 臭氧化	70
4.5.4 无机化合物的加成	70
4.6 [4+2]-环加成反应: Diels-Alder 反应	71
4.7 碱金属还原 CNTs 的侧壁功能化	72
4.7.1 Naphthalenides 作为电子转移试剂	72
4.7.2 CNTs 的还原烷基化	73
4.7.3 其他电子转移中介	74
4.8 自由基侧壁功能化 CNTs	75
4.8.1 碳自由基	75
4.8.2 硫自由基	77
4.8.3 氧自由基	77
4.8.4 CNTs 侧壁的氨基化	78
4.8.5 基于重氮的功能化	78
4.9 亲电加成	81
4.10 亲核加成反应	81
4.10.1 碳亲核加成	81
4.10.2 氮亲核加成	82
4.11 机械化学功能化	83
4.12 结束语	83
参考文献	83

第 5 章 碳纳米管非共价键化学修饰	86
5.1 引言	86
5.2 CNTs 与溶剂和大环分子的非共价相互作用	86
5.3 CNTs 与小芳香分子的非共价作用	88
5.3.1 葱衍生物	88
5.3.2 芘衍生物	89
5.3.3 其他芳香聚合物	92
5.4 CNTs 与杂环芳香体系的非共价相互作用	93
5.4.1 卟啉、酞菁和 Sapphyrins (五齿芳香大环)	93
5.4.2 金属配位	105
5.5 CNTs 与表面活性剂和离子液体的非共价作用	105
5.6 CNTs 与聚合物的非共价作用	107
5.6.1 两亲聚合物	107
5.6.2 共轭聚合物	108
5.6.3 生物聚合物	110
5.7 CNTs 与纳米粒子的非共价作用	111
5.8 结束语	111
参考文献	111
第 6 章 碳纳米管的管内填充	114
6.1 引言	114
6.2 填充机理	114
6.3 富勒烯填充	116
6.3.1 富勒烯 C ₆₀	116
6.3.2 高碳富勒烯 (C _n , n > 60)	118
6.3.3 内嵌富勒烯	119
6.3.4 富勒烯衍生物	122
6.4 其他类型分子填充	124
6.4.1 不含金属原子的分子	124
6.4.2 金属有机和配位化合物	126
6.5 离子化合物填充	127
6.5.1 盐	127
6.5.2 氧化物和氢氧化物	129
6.5.3 其他无机材料	129
6.6 纳米颗粒填充	129

6.7 结束语	130
参考文献	130
第7章 碳纳米管的分散和分离	133
7.1 引言	133
7.2 水分散体系	134
7.3 有机溶剂分散体系	139
7.4 高分子分散碳纳米管	142
7.5 非共价键修饰碳纳米管的分离	147
7.5.1 选择性相互作用分离	147
7.5.2 色谱分析 (Chromatography)	149
7.5.3 电泳 (Electrophoresis)	150
7.5.4 密度梯度离心 (Density Gradient Ultracentrifugation, DGU)	151
7.5.5 库仑爆炸法	153
7.6 结束语	153
参考文献	153
第8章 卟啉共价修饰碳纳米管复合物	156
8.1 引言	156
8.2 卟啉简介	157
8.2.1 卟啉的结构	157
8.2.2 卟啉的吸收光谱	158
8.3 卟啉共价修饰碳纳米管复合物制备	160
8.3.1 酰胺化反应	160
8.3.2 酯化反应	164
8.3.3 重氮化-偶联反应	165
8.3.4 卟啉轴向配位修饰碳纳米管	169
8.3.5 1, 3-偶极环加成	175
8.4 卟啉共价修饰碳纳米管复合物的性质研究	176
8.4.1 荧光光谱研究	176
8.4.2 桥连结构-卟啉激发态能量转移的影响	184
8.4.3 非线性光学性质研究	185
8.5 结束语	196
参考文献	196

第 9 章 碳纳米管复合材料	199
9.1 引言	199
9.2 碳纳米管-金属复合材料	200
9.2.1 CNTs 增强铝基复合材料	200
9.2.2 CNTs 增强镁基复合材料	202
9.2.3 CNTs 增强铜基复合材料	203
9.2.4 CNTs 增强铁基复合材料	203
9.3 碳纳米管-陶瓷复合材料	204
9.4 聚合物基碳纳米管复合材料	205
9.4.1 液相共混法	206
9.4.2 熔融共混法	206
9.4.3 原位聚合法	207
9.4.4 溶胶-凝胶法	208
9.5 碳纳米管复合材料的应用	208
9.6 结束语	210
参考文献	210

➔ 第1章 绪论

1.1 引言

著名物理学家、诺贝尔物理奖获得者费曼在一次题为《底层有很大的空间》的演讲中预言：人类如果对物体微小规模上的排列加以某种控制，就能使物体得到大量异乎寻常的特性，材料的性能会发生丰富的变化。他所说的材料就是现在的纳米材料，即在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围（1~100nm）或由它们作为基本单元构成的材料并具备不同于宏观的物质的特殊的性能。对纳米尺度范畴内物质的种类、数量和结构形态进行精确的观测、识别与控制技术的研究与应用即纳米技术（nanotechnology）。

纳米材料由于其独特的尺寸结构，使得纳米材料有着传统材料不具备的奇异或反常的物理、化学特性，即纳米效应：表面效应、小尺寸效应和宏观量子隧道效应。

1.1.1 小尺寸效应

随着颗粒尺寸的量变，在一定条件下会引起颗粒性质的质变，由于颗粒尺寸变小所引起的宏观物理性质的变化称为小尺寸效应。当超微粒子尺寸由10微米降至10纳米时，其粒径改变只有1000倍，但是换算成体积时则有10的九次方倍之巨。纳米粒子尺寸变小的同时其表面积急剧增大，从而产生一系列新奇的光、热、磁、电、声等物理化学性质。一是特殊的光学性质，金属纳米颗粒对光的反射率很低，通常低于1%，大约几微米的厚度就能完全消光。所以金属在纳米颗粒状态下都呈黑色，利用这个特性可作为高效率的光热、光电等转换材料，将太阳能转变为热能、电能，也可应用于红外敏感元件、红外隐身技术等。二是特殊的热学性质，宏观固体物质的熔点是固定的，纳米粒子熔点显著降低。例如，银的常规熔点为670℃，而超微银颗粒的熔点可低于100℃。因此，超细银粉制成的导电浆料可以进行低温烧结，此时元件的基片不必采用耐高温的陶瓷材料，甚至可用塑料。采用超细银粉浆料，可使膜厚均匀，覆盖面积大，既省料又具高质量。三是特殊的磁性，一般常见的磁性物质均属多磁区之集合体，当粒子

尺寸小至无法区分出其磁区时，即形成单磁区之磁性物质。当磁性材料制作成超微粒子或薄膜时，将成为优异的磁性材料。例如铁钴合金，把它做成大约 20~30nm 大小，磁畴就变成单磁畴，其磁性要比原来高 1000 倍。人们发现鸽子、海豚、蝴蝶、蜜蜂以及生活在水中的趋磁细菌等生物体中存在超微的磁性颗粒，使这类生物在地磁场导航下能辨别方向，具有回归的本领。利用磁性超微颗粒具有高矫顽力的特性，已做成高贮存密度的磁记录磁粉，大量应用于磁带、磁盘、磁卡以及磁性钥匙等。小尺寸的超微颗粒磁性物质呈现出超顺磁性。利用超顺磁性，人们已将磁性超微颗粒制成用途广泛的磁性液体。四是特殊的力学性质，纳米材料具有大的界面，界面的原子排列是相当混乱的，原子在外力变形的条件下很容易迁移，因此表现出甚佳的韧性与一定的延展性，使纳米材料具有新奇的力学性质。比如陶瓷材料在通常情况下呈脆性，然而由纳米超微颗粒压制成的纳米陶瓷材料却具有良好的韧性。氟化钙纳米材料在室温下可以大幅度弯曲而不断裂。研究表明，人的牙齿之所以具有很高的强度，是因为它是由磷酸钙等纳米材料构成的。呈纳米晶粒的金属要比传统的粗晶粒金属硬 3~5 倍。至于金属—陶瓷等复合纳米材料则可在更大的范围内改变材料的力学性质，其应用前景十分宽广。超微颗粒的小尺寸效应还表现在超导电性、介电性能、声学特性以及化学性能等方面。

1.1.2 表面效应

球形颗粒的表面积与直径的平方成正比，其体积与直径的立方成正比，故其比表面积（表面积/体积）与直径成反比。随着颗粒直径的变小，比表面积将会显著地增加，颗粒表面原子数相对增多，从而使这些表面原子具有很高的活性且极不稳定，致使颗粒表现出不一样的特性，这就是表面效应。随着纳米材料粒径的减小，表面原子数迅速增加。例如当粒径为 10nm 时，表面原子数为完整晶粒原子总数的 20%；而粒径为 1nm 时，其表面原子百分数增大到 99%；此时组成该纳米晶粒的所有约 30 个原子几乎全部分布在表面。由于表面原子周围缺少相邻的原子，有许多悬空键，具有不饱和性，易与其他原子相结合而稳定下来，故表现出很高的化学活性。随着粒径的减小，纳米材料的表面积、表面能及表面结合能都迅速增大。对直径大于 0.1 μm 的颗粒表面效应可忽略不计，当尺寸小于 0.1 μm 时，其表面原子百分数急剧增长，甚至 1 克超微颗粒表面积的和可高达 100 m^2 ，这时的表面效应将不容忽略。超微颗粒的表面与大块物体的表面是十分不同的，若用高倍率电子显微镜对金属超微颗粒（直径为 $2 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ ）进行电视摄像，实时观察发现这些颗粒没有固定的形态，随着时间的变化会自动形成各种形状（如立方八面体，十面体，二十面体等），它既不同于一般固体，又不同于液体，是一种准固体。在电子显微镜的电子束照射下，表面原子仿佛进入了“沸腾”状态，尺寸大于 10nm 后才看不到这种颗粒结构的不稳定性，这时微颗

粒具有稳定的结构状态。超微颗粒的表面具有很高的活性，在空气中金属颗粒会迅速氧化而燃烧。如要防止自燃，可采用表面包覆或有意识地控制氧化速率，使其缓慢氧化生成一层极薄而致密的氧化层，确保表面稳定化。利用表面活性，金属超微颗粒可望成为新一代的高效催化剂和贮气材料以及低熔点材料。

1.1.3 量子尺寸效应

纳米材料某一维度的尺寸很小，可与电子的德布罗意波长或激子波尔半径相比拟，电子和空穴在该方向上的运动受到限制，与宏观材料相比，电子失去该方向上的自由度，电子的局域性和相干性增强，宏观固体的准连续能带消失，出现分立的能带或能级，这使得纳米体系的光、热、电、磁、超导电性等物理性质与宏观材料不同，出现一些新奇的性质。量子尺寸效应（quantum size effect）是指粒子的尺寸达到纳米量级时，费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级或者能隙变宽的现象。当能级间距大于热能、磁能、静电能、静磁能、光子能或超导态的凝聚能时，会出现纳米材料的量子效应，从而使其磁、光、声、热、电、超导电性能变化。用这一理论对金属超微粒子的量子尺寸效应进行了深入的分析。研究表明随粒径的减小，能级间隔增大。能带理论表明，金属费米能级附近电子能级一般是连续的，这一点只有在高温或宏观尺寸情况下才成立。对于只有有限个导电电子的超微粒子来说，低温下能级是离散的，对于宏观物体包含无限个原子（即导电电子数 $N \rightarrow \infty$ ），能级间距 $\delta \rightarrow 0$ ，即对大粒子或宏观物体能级间距几乎为零；而对纳米粒子，包含的原子数有限， N 值很小，这就导致 δ 有一定的值，能级间距发生分裂例如半导体材料或金属的尺寸降低到纳米尺寸时，特别是小于或者等于该材料的激子波尔半径时，由大块金属中的能级组成的接近连续的能带此时转化为离散的能级，因此对于半导体材料来说，可以通过改变颗粒的尺度来调整其带隙的大小，从而改变了对某些成本很高的半导体材料的依赖。

1.1.4 宏观量子隧道效应

宏观量子隧道效应是基本的量子现象之一，即当微观粒子的总能量小于势垒高度时，该粒子仍能穿越这一势垒。近年来，人们发现一些宏观量，例如微颗粒的磁化强度，量子相干器件中的磁通量等亦有隧道效应，称为宏观的量子隧道效应。

上述的量子尺寸效应、表面效应、小尺寸效应及量子隧道效应都是纳米微粒与纳米固体的基本特性。除此之外，纳米材料还有在此基础上的介电限域效应、表面缺陷、量子隧穿等。这些特性使纳米微粒和纳米固体表现出许多奇异的物理、化学性质，出现一些“反常现象”。例如金属为导体，在低温时纳米金属微粒由于量子尺寸效应会呈现电绝缘性；一般 PbTiO_3 ， BaTiO_3 和 SrTiO_3 等是典型铁电体，但当其尺寸进入纳米数量级就会变成顺电体；铁磁性的物质进入纳米尺度（约 5nm）时，由多畴变成单畴，于是显示极强顺磁效应；当粒径为十几

4 | 碳纳米管化学

纳米的氯化硅微粒组成了纳米陶瓷时，已不具有典型共价键特征，界面键结构出现部分极性，在交流电下电阻很小；化学惰性极高的金属铂制成纳米粒子（铂黑）后，却成为活性极好的催化剂；金属由于光反射现象呈现出各种美丽的颜色，而金属的纳米粒子光反射能力显著降低，通常可低于1%，由于小尺寸和表面效应使纳米粒子对光吸收表现极强能力；由纳米粒子组成的纳米固体在较宽谱范围显示出对光的均匀吸收性，纳米复合多层膜在7~17GHz频率的吸收峰高达14dB，在10dB水平的吸收频宽为2GHz；颗粒为6nm的纳米Fe晶体的断裂强度较之多晶Fe提高12倍；纳米Cu晶体自扩散是传统晶体的 10^{16} 至 10^{19} 倍，是晶界扩散的 10^3 倍；纳米金属Cu的比热是传统纯Cu的两倍；纳米固体Pd热膨胀提高一倍；纳米Ag晶体作为稀释制冷机的热交换器效率较传统材料高30%；纳米磁性金属的磁化率是普通金属的20倍，而饱和磁矩是普通金属的1/2；纳米铁材料的断裂应力比一般铁材料高12倍，纳米金材料的熔点仅为普通金材料的一半，气体在纳米材料中的扩散速度比在普通材料中快几千倍。铜、银导体做成纳米尺度以后，它就失去原来的性质，表现为既不导电、也不导热。

纳米材料按照空间维数分类，包括零维的纳米粉体，如纳米尺度微粒、原子团簇等；一维的纳米纤维，如纳米线、纳米棒、纳米管；二维的纳米薄膜，如超薄膜、多层膜、分子束外延膜。目前已经实现工业化生产的纳米材料主要是纳米粉体材料。由于纳米材料接近于原子的尺度，使得普通材料在达到纳米尺寸时产生了许多非常规的物理化学特性，即纳米尺度效应。纳米材料从根本上改变了材料的结构，为克服材料科学研究领域中长期未能解决的问题开辟了新途径。其中涉及的许多未知过程和新奇现象，很难用传统的物理、化学理论进行解释。从某种意义上说，纳米材料的研究进展势必把物理、化学领域的许多学科推向一个新的层次，也会给新世纪物理、化学研究带来新的机遇，在多方面对人类产生巨大影响。

近年来，扫描探针显微镜和其他相关纳米科学研究重要技术的发展使得人们能够在此极限领域进行研究，为人们揭示一个可见的原子、分子世界，对纳米科技的发展产生了重要的促进作用。1990年第一届国际纳米科学技术会议在美国巴尔的摩举办，标志着纳米科学技术的正式诞生。1991年，日本科学家饭岛澄男(S. Iijima, 1939-)发现了碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)。1999年，美国和巴西科学家利用碳纳米管制作了世界上最小的“天平”，能够称量十亿分之一克相当于一个病毒重量的物体。进入21世纪后，纳米技术逐步走向市场，目前全球纳米相关产业的直接产值接近1000亿美元。我国著名科学家钱学森曾指出，纳米左右和纳米以下的结构是下一阶段科技发展的一个重点，会是一次技术革命，从而将引发21世纪又一次产业革命。科学界普遍认为，纳米技术将对信息技术、生命科学和新材料研究等领域产生重大影响，为它们的发展提供了一

个新的技术基础。

纳米材料是纳米科技发展的重要基础，是纳米科技领域最富有活力、研究内涵十分丰富的学科分支，是原子物理、凝聚态物理、胶体化学、固体化学、配位化学、有机化学和表面、界面科学等多种学科交叉汇合而出现的新学科生长点。在众多纳米材料中，一种具有中空管状结构的准一维材料—碳纳米管，它的质量是相同体积钢的六分之一，强度却是钢的10倍，成为纳米技术研究的热点。1996年诺贝尔化学奖得主，富勒烯^①的发现者 Smalley (R. E. Smalley, 1943-2005) 认为，碳纳米管是未来纤维材料的首选，将被广泛用于超微导线、超微开关以及纳米电子线路等领域，是一种价格便宜、环境友好并且能为人类创造奇迹的新材料。

1.2 碳纳米管的发现

碳纳米管的研究历史可以追溯到1889年，一项专利中描述了制备一维碳纳米材料的方法，这个产物中就可能含有CNTs。1970年，法国科学家 Endo 用气相生长技术合成了直径为7nm的碳纤维，由于当时他并没有对这些碳纤维结构进行深入表征和研究，所以并没有引起人们的关注。1991年日本 NEC 公司科学家 Iijima 用真空电弧蒸发石墨电极，并对产物作高分辨透射电镜观察意外发现了具有纳米尺寸的多层同轴碳的管状物——多壁碳纳米管 (multi-walled carbon nanotubes, MWNTs)，并将结果发表在《自然》杂志上，引起轰动，因此 Iijima 被公认为 CNTs 发现者。碳纳米管自被发现以来，以其独特的结构和奇特的物理化学特性引起世界上各个领域科学家的关注，并致力研究这种新型纳米材料的性能和应用。1993年，美国 IBM 公司 Bethune 等人和 Iijima 同时报道了采用电弧法，在石墨电极中添加一定的催化剂，得到仅有一层管壁的碳纳米管，即单壁碳纳米管 (single-walled carbon nanotubes, SWNTs)。1996年，Smalley 等人合成了成行排列的单壁碳纳米管束。同年，中科院物理所解思深等人用化学气相法制备出面积达 $3\text{mm} \times 3\text{mm}$ 的大面积碳纳米管阵列。

碳纳米管的质量是相同体积钢的六分之一，却拥有超过钢100倍的强度，不仅具有良好的导电性能，还具有很好的导热性能。最新的研究表明，碳纳米管的中空内腔不仅可以充当微型试管、模具或模板，而且将第二种物质封存在这个约束空间内还可诱导其具备在宏观条件下观察不到的结构和行为。目前，利用碳纳米管的场发射特性制造的平面显示器件已经接近实用。利用碳纳米管的半导体特性研制新型电子器件的工作正全面展开。这种具有独特的物理、化学特征的材料，在纳米材料科学和生命科学等诸多领域中已经引起了人们的广泛注意，被誉

① 富勒烯是碳单质原子簇，与烯无关。正确应称富勒碳或碳球。

为新世纪材料革命的引发剂，具有十分广阔的应用前景。

1.3 碳纳米管的结构

碳纳米管是由碳元素构成的一个中空管状结构，可以看成是由单层或多层石墨六边形网格平面（石墨片）沿手性矢量卷绕而成的无缝、中空的微管，径向尺寸为纳米量级，轴向尺寸为微米量级，管子两端基本上由碳原子的五边形封顶，是一种特殊结构的一维量子材料。它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。碳纳米管根据构成管壁的石墨片层数的不同分为单壁碳纳米管（SWNTs）和多壁碳纳米管（MWNTs）（图 1.1）。SWNTs 由单层石墨片同轴卷绕构成，径向尺寸较小，一般在 0.5~5nm 之间，而长度一般为几十纳米至几十微米。多壁碳纳米管具有几层或几十层石墨片层结构，直径在 60nm 以内。与 SWNTs 相比，MWNTs 的微观结构较为复杂，其多层结构是同心圆柱或是蛋卷状都无法直接通过实验加以证实。其相邻层与层之间保持固定的距离，约 0.34nm，接近石墨层间距。多壁管在形成的时候，层与层之间很容易成为陷阱中心而捕获各种缺陷，因而多壁管的管壁上通常布满小洞样的缺陷。与 MWNTs 相比，SWNTs 由单层圆柱形石墨层构成，其直径的分布范围小，缺陷少，具有更高的均匀一致性。

碳纳米管的每个碳原子采取 sp^2 杂化，相互之间由碳-碳 σ 键结合，由六边形组成的蜂窝状结构作为碳纳米管的骨架。由于在六边形结构中可能混杂了五边形和七边形，在出现的地方由于张力的关系导致碳纳米管向外凸出或凹进，因此碳纳米管并不总是笔直的，局部可能出现凹凸的现象。如果五边形恰好出现在碳纳米管的顶端，就形成碳纳米管的封口，出现七边形的地方碳纳米管则向内凹进。

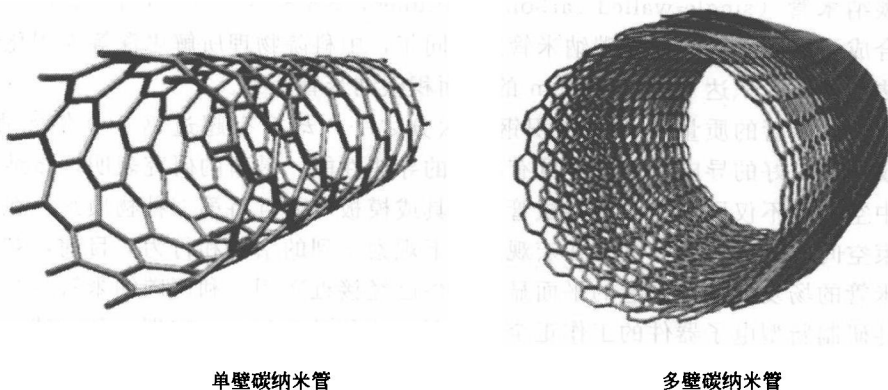


图 1.1 SWNTs 和 MWNTs 结构示意图