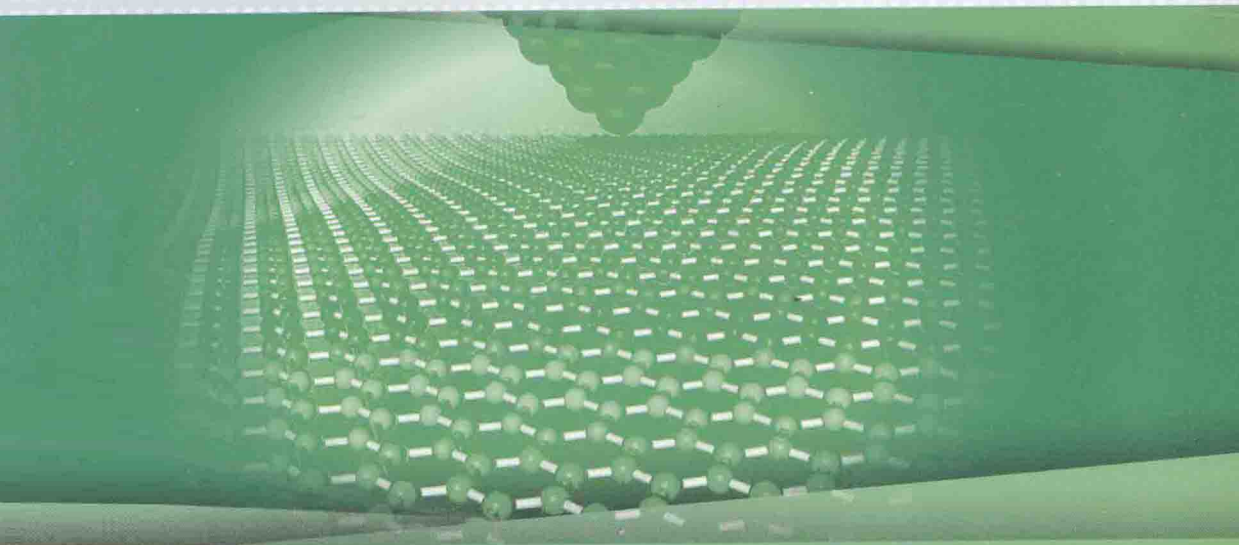


碳纳米管、石墨烯 纤维及薄膜

张兴祥 耿宏章 编著



科学出版社

碳纳米管、石墨烯 纤维及薄膜

张兴祥 耿宏章 编著

科学出版社

内 容 简 介

本书系统归纳总结了碳纳米管、石墨烯及其纤维和薄膜的制备方法、性能和应用方面的研究进展,并涉及了碳纳米管和石墨烯增强聚合物材料、碳纤维和中空纤维膜等方面的研究进展。全书共 10 章,主要内容包括:碳纳米管的制备、碳纳米管纤维、碳纳米管薄膜、石墨烯的制备、石墨烯纤维、石墨烯薄膜、聚合物/碳纳米管复合纤维、聚合物/石墨烯复合纤维、碳纳米纤维、碳纳米管增强碳纤维和碳纳米管增强中空纤维膜等,还涉及碳纳米管和石墨烯对聚合物的协同增强作用。

本书可供从事新材料制备、表征和应用开发的专业技术人员使用,也可供高等学校相关专业师生阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

碳纳米管、石墨烯纤维及薄膜/张兴祥,耿宏章编著. —北京:科学出版社,2014

ISBN 978-7-03-041084-9

I. ①碳… II. ①张… ②耿… III. ①碳-纳米材料-研究 ②石墨-纳米材料-研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 129197 号

责任编辑:裴 育 王晓丽 / 责任校对:刘小梅

责任印制:肖 兴 / 封面设计:蓝正设计

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>

蓝正印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2014 年 6 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2014 年 6 月第一次印刷 印张:27 1/4

字数:534 000

定价:120.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)



前 言

1967年, R. B. Fuller 设计了加拿大世界博览会会馆, 一座具有足球一样球形圆顶的薄壳建筑。1971年, 大泽映二撰写了《芳香性》一书, 其中描述了由 sp^2 杂化的碳原子构成 C_{60} 分子的设想。1985年, H. W. Kroto 和 R. E. Smalley 在莱斯大学制备出了 C_{60} 球形分子。为了表达对 Fuller 的敬意, 这种分子称为富勒烯 (Fullerene)。自此这种神奇的碳纳米材料成为研究热点。1996年, R. F. Curl、H. W. Kroto 和 R. E. Smalley 因富勒烯的发现而获诺贝尔化学奖。

1991年, 饭岛澄男在电弧法生产的富勒烯中发现了碳纳米管 (CNT), 它是一种管状的碳分子, 由 sp^2 杂化碳原子构成, 相互之间以碳碳 σ 键结合, 形成由六边形组成的蜂窝状结构, 作为 CNT 的骨架。每个碳原子上未参与杂化的一对 p 电子相互之间形成跨越整个 CNT 的共轭 π 电子云。按照层数的不同, 分为单壁碳纳米管和多壁碳纳米管等。

石墨烯是一种由 sp^2 杂化碳原子组成六角形且呈蜂巢晶格的平面薄膜, 只有一个碳原子厚度的二维材料。石墨烯一直被认为是假设性的结构, 无法单独稳定存在。2004年, A. Geim 和 K. Novoselov 成功地通过实验从石墨中分离出石墨烯, 两人也因此共同获得 2010 年诺贝尔物理学奖。

包括 CNT 和石墨烯在内的碳纳米材料是 21 世纪备受瞩目的研究热点。CNT 和石墨烯都表现出了异乎寻常的物理力学、热学和电学等性能, 在金属、陶瓷和聚合物改性制备导电复合材料、电池电极材料、能量吸收存储材料、传感器和显示器等方面展示出良好的应用前景, 其中 CNT 作为导电填料使用已达到数千吨的规模, CNT 薄膜作为手机显示屏使用已达到每月 200 万片的规模, 产业化的端倪已经显现, 未来涉足 CNT 和石墨烯研究、开发和应用的人员将越来越多。

有关 CNT 和石墨烯的研究报道文献以惊人的速度增长, 使得新进入该领域的人员需要花费很长的时间去掌握海量的原始文献。本书从 CNT 和石墨烯的纤维和薄膜制备、结构、性能与应用入手, 结合作者自身的工作, 对已经取得的研究和应用成果进行归纳, 力图采撷其中的精华展现给读者, 使读者能够更快、更全面地掌握该领域的发展动态, 从而促进该领域的理论研究和应用开发。

全书共 10 章。第 1 章阐述 CNT 的制备、结构、性能和应用, 使初次接触该领域的读者对 CNT 的发现、结构和独特的性能及应用有概括性的了解。第 2 章阐述 CNT 纤维和 CNT 纱的制备、性能和应用, 重点讨论采用乳化剂、酸、聚合物和高分子材料处理方法制备的 CNT 含量在 50% (质量分数) 以上的纤维; 采用 CNT

阵列拉伸、加捻制备的 CNT 纱的结构、性能及应用;采用气相纺丝制备的碳纳米纤维。第 3 章阐述 CNT 薄膜的制备、性能和应用,主要包括化学气相沉积法和以溶液为基础的制备方法,薄膜的处理方法包括等离子刻蚀、聚二甲基硅氧烷处理和激光刻蚀;CNT 薄膜的电学、光学和物理力学性能;CNT 薄膜作为导电材料在薄膜传感器、透明电极和能源存储等领域的应用。第 4 章阐述石墨烯和石墨烯连续纤维的制备方法、结构、性能和应用。第 5 章阐述石墨烯薄膜的制备,重点介绍化学气相沉淀法,以及石墨烯薄膜的后转移处理,石墨烯薄膜的电学和光学性能,石墨烯在发光器件、太阳能电池、显示器和晶体管领域的应用。第 6 章阐述将少量 CNT 添加在聚合物、高分子中制备的聚合物(高分子)/CNT 复合纤维的制备方法、结构、性能和应用,重点介绍采用熔融共混法、溶液共混法和原位聚合法制备的纳米复合纤维。第 7 章阐述将少量石墨烯添加在聚合物、高分子中制备的聚合物(高分子)/石墨烯复合纤维的制备方法、结构、性能和应用,重点介绍采用熔融共混法、溶液共混法和原位聚合法制备的纳米复合纤维。第 8 章阐述碳纳米纤维的制备、结构、性能和应用,涉及气相生长法和静电纺丝热处理法等。第 9 章阐述 CNT 在增强碳纤维方面的研究进展。第 10 章阐述 CNT 在改性中空纤维膜方面的研究进展,重点介绍 CNT 对中空纤维物理力学性能和通量、截留率等的影响,还涉及 CNT 阵列制成的薄膜的水处理应用研究。

《科技术语研究》(现名《中国科技术语》)2006 年第 3 期对“碳”和“炭”的用法进行了梳理,编者无意制造混乱,但为了与书名维持统一,本书中均采用“碳”,如碳纳米管、碳纤维等,显然有时采用“炭”更合理,如炭化、炭纤维和活性炭纤维等,请读者谅解。

本书由天津工业大学的老师编著而成,第 1、3、5 章由耿宏章教授完成,第 2、6 章由张兴祥教授完成,第 4、7 章由刘海辉博士和张兴祥教授完成,第 8 章由马昌博士和史景利研究员完成,第 9 章由程博闻教授和康卫民副教授完成,第 10 章由王文一副教授完成。全书由张兴祥和耿宏章统稿。

在编写本书过程中参考了大量相关领域的期刊、著作和网站,在此向有关的作者致以谢忱。由于该领域的知识更新极快,尤其是编者的知识水平有限,书中疏漏之处在所难免,衷心希望广大读者批评指正。

编 者

2013 年 12 月

目 录

前言

第 1 章 碳纳米管	1
1.1 概述	1
1.2 碳纳米管的制备	2
1.2.1 CNT 的制备方法	2
1.2.2 CNT 的生长机理	12
1.2.3 CNT 的纯化	13
1.3 碳纳米管的结构	15
1.3.1 CNT 的结构特征	16
1.3.2 CNT 的分类	18
1.3.3 CNT 的表征	20
1.4 碳纳米管的性能	23
1.4.1 力学性能	23
1.4.2 电学性能	24
1.4.3 热学性能	24
1.4.4 储氢性能	26
1.4.5 吸波性能	27
1.4.6 光学性能	27
1.5 碳纳米管的产业化	27
1.5.1 产业现状	27
1.5.2 CNT 的生产成本	27
1.5.3 CNT 的标准化	28
参考文献	28
第 2 章 碳纳米管纤维	35
2.1 概述	35
2.2 由碳纳米管制备连续纤维	36
2.2.1 电场作用下制备 CNT 连续纤维	36
2.2.2 酸作用下制备 CNT 连续纤维	36
2.2.3 浸润剂作用下制备 CNT 连续纤维	38
2.2.4 表面活性剂作用下制备 CNT 连续纤维	39

2.3 碳纳米管/聚合物(高分子)连续纤维	42
2.3.1 CNT/聚乙烯醇复合纤维	42
2.3.2 SWCNT/聚乙烯亚胺复合纤维	47
2.3.3 SWCNT/生物质复合纤维	48
2.3.4 SWCNT/钛纳米管/甲壳素复合纤维	51
2.4 碳纳米管阵列纱线	52
2.4.1 CNT 阵列纱线的制备	52
2.4.2 影响 CNT 阵列可纺性的因素	56
2.4.3 影响 CNT 纱性能的因素	56
2.5 气相法制备碳纳米管连续纤维	77
2.6 碳纳米管连续纤维的断裂机理	81
2.7 碳纳米管纤维(纱线)的应用	82
2.7.1 高性能增强纤维	82
2.7.2 防静电、电磁屏蔽材料	83
2.7.3 超级电容器	84
2.7.4 发光、变色材料	86
2.7.5 传感器	87
2.7.6 驱动器	89
2.7.7 导线	89
2.7.8 电池、电极材料	90
2.7.9 催化剂载体	91
2.7.10 生物医用材料	92
2.7.11 超级弹簧	92
2.7.12 亲疏水性可控材料	92
参考文献	92
第3章 碳纳米管薄膜	102
3.1 概述	102
3.2 碳纳米管薄膜的制备	102
3.2.1 直接生长法	102
3.2.2 CNT 溶液的制备	104
3.2.3 溶液沉积法	108
3.2.4 CNT 薄膜的转移	116
3.2.5 CNT 薄膜的修饰	118
3.3 碳纳米管薄膜的性能	125
3.3.1 电学性能	125

3.3.2 传输性能	130
3.3.3 光学性能	131
3.3.4 机械性能	134
3.3.5 稳定性能	136
3.4 碳纳米管薄膜的应用	138
3.4.1 薄膜晶体管	139
3.4.2 传感器	141
3.4.3 触摸屏	143
3.4.4 太阳能电池	144
3.4.5 有机发光器件	145
3.4.6 显示器	147
3.4.7 静电消散与电磁屏蔽	147
3.4.8 能量存储	148
参考文献	149
第4章 石墨烯与石墨烯连续纤维	160
4.1 概述	160
4.2 石墨烯的制备	161
4.2.1 固相法	162
4.2.2 液相法	163
4.2.3 气相合成法	165
4.3 石墨烯的结构	166
4.4 石墨烯的性能	167
4.4.1 电学性能	167
4.4.2 力学性能	168
4.4.3 热学性能	168
4.4.4 光学及其他性能	168
4.5 石墨烯纤维概述	169
4.5.1 水热一步自组装法	169
4.5.2 液晶纺丝法	171
4.5.3 化学气相沉积法	173
4.5.4 湿法纺丝	173
4.6 石墨烯纤维的结构与性能	176
4.7 石墨烯连续纤维的应用	182
4.7.1 高性能复合材料	182
4.7.2 超导材料	183

4.7.3 电子器件	186
4.7.4 纳米过滤膜领域应用	187
参考文献	187
第5章 石墨烯薄膜	191
5.1 概述	191
5.2 石墨烯薄膜的制备	191
5.2.1 机械剥离法	191
5.2.2 化学气相沉积法	192
5.2.3 等离子体增强化学气相沉积法	197
5.2.4 石墨烯薄膜的后转移处理	200
5.3 石墨烯薄膜的性能	208
5.3.1 石墨烯的性能表征	208
5.3.2 电学和光学性能	210
5.4 石墨烯薄膜的应用	213
5.4.1 在发光器件 LED 中的应用	214
5.4.2 在太阳能电池中的应用	217
5.4.3 在显示器方面的应用	219
5.4.4 在柔性薄膜晶体管中的应用	219
5.4.5 在逻辑电路中的应用	224
5.5 碳纳米管薄膜和石墨烯薄膜的比较	226
参考文献	230
第6章 聚合物/碳纳米管复合纤维	236
6.1 概述	236
6.2 聚合物/碳纳米管混合方式	236
6.2.1 溶液共混法	237
6.2.2 熔融共混法	237
6.2.3 原位聚合法	238
6.2.4 其他方法	238
6.3 聚合物/碳纳米管复合纤维及其制备	240
6.3.1 聚丙烯腈/CNT 复合纤维	240
6.3.2 聚乙烯醇/SWCNT 复合纤维	250
6.3.3 纤维素/MWCNT 复合纤维	252
6.3.4 聚甲基丙烯酸甲酯/MWCNT 复合纤维	256
6.3.5 海藻酸钙/SWCNT 复合纤维	257
6.3.6 聚偏氟乙烯/MWCNT 复合纤维	258

6.3.7 聚苯胺/SWCNT 复合纤维	258
6.3.8 超高相对分子质量聚乙烯/MWCNT 复合纤维	259
6.3.9 聚酰胺/CNT 复合纤维	260
6.3.10 聚碳酸酯/CNT 复合纤维	269
6.3.11 聚酯/CNT 复合纤维	271
6.3.12 聚丙烯/CNT 复合纤维	272
6.3.13 聚氨酯/CNT 复合纤维	273
6.3.14 聚对苯二甲酰对苯二胺/CNT 复合纤维	273
6.3.15 聚芳醚酮/CNT 复合纤维	274
6.3.16 聚酰亚胺/CNT 复合纤维	276
6.3.17 聚对苯撑苯并双噁唑纤维/CNT 复合纤维	277
6.3.18 聚苯并咪唑/MWCNT 复合纤维	278
6.3.19 沥青/SWCNT 复合纤维	280
6.3.20 丝素蛋白/SWCNT 复合纤维	280
6.3.21 导电聚合物/SWCNT 复合纤维	281
6.4 碳纳米管的增强作用	282
6.4.1 聚合物与 CNT 之间的界面作用	282
6.4.2 CNT 增强机理	283
6.5 影响聚合物/CNT 复合纤维性能的因素	286
6.5.1 CNT 种类的影响	286
6.5.2 CNT 含量的影响	292
6.5.3 CNT 取向度对性能的影响	294
6.5.4 工艺条件优化对物理力学性能的影响	294
6.5.5 聚合物基材性质的影响	295
6.6 聚合物/碳纳米管复合纤维的应用	296
参考文献	297
第 7 章 聚合物/石墨烯复合纤维	306
7.1 概述	306
7.2 溶液共混法制备聚合物/石墨烯复合纤维	308
7.3 熔融共混法制备聚合物/石墨烯复合纤维	311
7.4 原位聚合法制备聚合物/石墨烯复合纤维	313
7.5 碳纳米管/石墨烯杂化纤维	317
7.6 聚合物/石墨烯复合纤维的应用	325
7.6.1 高性能纤维	325
7.6.2 超级电容器	325

7.6.3 催化剂载体	326
7.6.4 电极材料	326
参考文献	328
第8章 碳纳米纤维	332
8.1 概述	332
8.2 碳纳米纤维的制备	333
8.2.1 化学气相沉积法	333
8.2.2 静电纺丝法	336
8.2.3 其他制备方法	338
8.3 碳纳米纤维的结构及其控制	341
8.3.1 气相生长 CNF 的结构及其控制	341
8.3.2 电纺 CNF 的结构及其控制	350
8.4 碳纳米纤维的性能	356
8.4.1 气相生长 CNF 的性能	356
8.4.2 电纺 CNF 的性能	358
8.5 碳纳米纤维的性质及其应用	361
8.5.1 增强材料	362
8.5.2 电极材料	362
8.5.3 场发射器件	363
8.5.4 储氢材料	364
8.5.5 催化剂载体	364
8.5.6 吸附材料	365
8.5.7 电磁屏蔽材料	365
8.5.8 抗静电材料	366
8.5.9 其他方面的应用	366
8.6 碳纳米纤维的发展前景	366
参考文献	367
第9章 碳纳米管改性碳纤维	376
9.1 概述	376
9.2 碳纳米管改性碳纤维方法	377
9.2.1 直接共混法	377
9.2.2 CVD 法	380
9.2.3 化学接枝法	384
9.2.4 电泳沉积法	388
9.2.5 静电喷射沉积法	389

9.3 碳纳米管改性碳纤维的性能	391
9.3.1 比表面积	391
9.3.2 润湿性	391
9.3.3 拉伸性能	392
9.4 碳纳米管改性碳纤维在复合材料中的应用进展	393
参考文献	395
第 10 章 聚合物/碳纳米管复合中空纤维膜	399
10.1 聚合物/碳纳米管复合分离膜的概述	399
10.1.1 分离膜简介及分类	399
10.1.2 膜分离的过程类型及特点	400
10.2 聚合物/碳纳米管复合分离膜的制备	400
10.2.1 CNT 的前处理	400
10.2.2 聚合物/CNT 复合分离膜的制备方法	402
10.3 工艺条件对复合中空纤维膜性能的影响	408
10.3.1 铸膜液的影响	409
10.3.2 添加剂的影响	412
10.3.3 凝固浴的影响	416
10.3.4 其他工艺条件的影响	418
10.4 聚合物/碳纳米管复合膜的应用和发展展望	419
参考文献	419

第 1 章 碳 纳 米 管

1.1 概 述

20 世纪 70 年代初,大泽映二预言由 sp^2 杂化的碳原子的 C—C 键可以形成球形分子结构^[1]。1985 年,Kroto 等在用质谱仪研究采用激光蒸发诱导石墨电极产生的产物时发现了 C_{60} 球形分子,并将这种笼状结构的分子命名为富勒烯^[2]。1990 年, C_{60} 分子实现批量合成^[3]。1991 年,Iijima 通过改变实验条件,采用透射电子显微镜(TEM)观察通过电弧法制备的材料结构时,在阴极上观察到了针状的物质,即碳纳米管(carbon nanotube, CNT)最初的宏观形态^[4]。具体是在蒸发器装置中,通过改变两个石墨电极之间的间距,使两个电极之间的间距足够小以形成稳定的电流,保证装置维持在 13.3kPa 的氩气环境中。此时阳极被蒸发,得到的产物中除了类似于炭黑一样的烟炱,还有上面提到的针状产物。通过 TEM 观察这些针状产物的显微形貌,可以清楚地发现,它们是由一些同心柱状结构的纳米管所组成的。

在 Iijima 正式公布发现 CNT 以前^[4],研究人员制备并发现过 CNT 的结构,但是由于当时认识的局限性,并没有认识它会成为碳材料家族中一种重要的材料形态。19 世纪末,专利报道以碳元素为主的纳米材料中就可能含有 CNT 的结构^[5]。到了 20 世纪中叶,Gibson 在以 CO 为碳源, Fe_3O_4 为催化剂反应时,也曾发现过类似于 CNT 的线状结构^[6]。1970 年,Endo 使用催化热解气相生长技术制备出直径为 7nm 的碳纳米纤维(carbon nanofiber, CNF)时,也观察到了类似于多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotube, MWCNT)的结构^[7]。1984 年,Tibbetts 从热力学的角度论证了碳晶须和碳纤维形成管状结构的可能性,并且在 900℃ 下通过催化裂解碳氢化合物的方法成功制备出这种管状结构,所得实验结果与理论模型非常吻合^[8]。在人们发现富勒烯以后,1990 年年初,科研工作者就开始了圆筒状富勒烯分子的理论研究工作^[9]。

Iijima 在 *Nature* 上报导了碳家族中的一维纳米材料——CNT^[4],并给出了双壁碳纳米管(double-walled carbon nanotube, DWCNT)和 MWCNT 的结构模型,1993 年, Iijima 等在 *Science* 上报导了单壁碳纳米管(single-walled carbon nanotube, SWCNT)的制备方法^[10]。它的发现引起了 CNT 研究的热潮,并且推动了纳米科学的迅速发展。

1.2 碳纳米管的制备

1.2.1 CNT 的制备方法

自 Iijima 首次在电弧放电法生产富勒烯的阴极产物中发现 MWCNT 以来,为了获得产量高、管径均匀、结构缺陷少、杂质含量低、成本相对低廉和操作方便的制备方法,人们进行了许多研究,并且发现了多种制备 CNT 的方法^[10]。通常,制备 CNT 的技术主要有三种,分别是:电弧放电^[11]、激光蒸发^[12]和化学气相沉积(chemical vapour deposition, CVD)法^[13]。起初,人们主要通过高温制备技术合成 CNT,如电弧放电或激光蒸发。如今,这些方法已经被低温(小于 800℃)CVD 技术所取代。CVD 技术可以对 CNT 的取向、长度、直径、纯度和密度进行严格的控制。大多数的方法需要气源和真空环境,但是已经有报道称在大气压的环境下制备出 CNT。化学气相沉积法更容易实现大规模的生产,使其更适合在对 CNT 需求量较大的复合材料上应用。该种方法的缺陷是催化效率较低,仅有一小部分催化剂可以形成 CNT。

不管使用何种方法合成 CNT,制备的 CNT 中都会掺杂一些其他的杂质。这些杂质的种类和数量主要取决于制备 CNT 所采用的方法。通过上述方法所制备物质中,除了 CNT 还有一些其他物质,如结晶石墨、无定形碳、石墨烯(graphene)和一些金属催化剂等。这些杂质会影响 CNT 预期的性能进而限制其应用。图 1.1 给出了目前制备 CNT 所采用的一些主要方法。

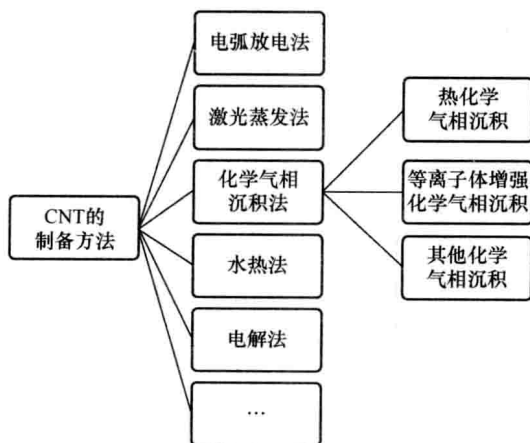


图 1.1 制备 CNT 的方法

1. 电弧放电法

电弧放电法(arc discharge)是最早应用于制备 CNT 的方法^[1]。在真空反应室内通入一定压强的气体(氦、氩和氢等),采用面积较大的石墨棒作阴极,面积较小的石墨棒为阳极,如图 1.2 所示。在电弧放电过程中,两石墨电极保持一定的距离,反应温度可以达到 3000~4000℃,阳极石墨棒消耗,在阴极表面形成圆柱状的阴极沉积物。此种方法合成的 CNT 具有较好的结晶度,单根 CNT 之间因极强的范德华力作用而多呈束状形式存在。在不加入催化剂的情况下,合成出的产物多为 MWCNT。在合成 SWCNT 时,需要在石墨电极中加入催化剂。

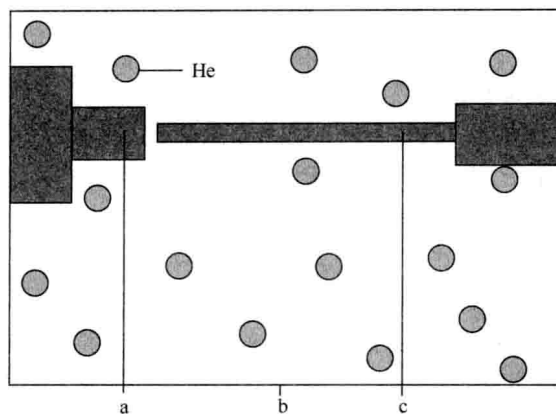


图 1.2 电弧放电法制备 CNT 的示意图^[1]

a-阴极;b-反应器壁;c-阳极

在电弧放电法中,关键参数是气压、电流密度、电压、电极的形状和位置。增大气压有助于提高产物的产量和纯度。在保持电弧稳定的情况下,电流密度越小越好。因为高温电弧过程会使 CNT 与其他纳米粒子及无定形碳等结合,所以难以实现 CNT 的分离和纯化。该法可以制备较少结构缺陷的 SWCNT 和 MWCNT。

1) SWCNT

不论是否使用催化剂,都可以通过电弧放电法制备得到 CNT。通常,不使用催化剂时可以得到 MWCNT,而选择合适的过渡金属作为催化剂,可以得到 SWCNT。在采用电弧放电法制备 SWCNT 的工艺中,通常采用的是复合阳极,在氢气或氩气的环境中进行电弧放电。这种复合电极主要由石墨和金属的复合材料制成,如 Ni、Co、Ag、Pt 或者它们所组成的混合物等。金属催化剂在控制产物的产率上扮演着重要的角色。为了确保较高的产率,两个电极之间需要维持一个恒定的间距,这样可以保证一个比较稳定的电流密度和阳极消耗率。在 SWCNT 的制备过程中,不可避免地会生成一些不想要的产物,如 MWCNT、石墨烯等。

Iijima 等制备 SWCNT 的工艺流程如下^[11]:将两个相互垂直的电极置于反应室的中央,阳极位于阴极的上方。阳极为一根直径 10mm 左右的石墨碳棒,阴极为一根带有浅槽的石墨碳棒,该浅槽内装入实验所用的铁催化剂。蒸发室内装入甲烷和氩气的混合气体,其压强分别为 13.33kPa 和 53.32kPa。在两个电极之间加上 20V、220A 的直流电,碳棒产生电弧放电,使浅槽中的铁溶解成小液滴继而蒸发,最后在阴极上冷却、凝聚形成铁碳化合物。将阴极产物在扫描电子显微镜(SEM)下观察,发现大多数集结成束,每一束都由若干根直径为 0.7~1.6nm 的 SWCNT 构成,同时也能观察到单根的 SWCNT。

如今,一个极大的挑战就是形成一种有效地实现高纯 SWCNT 大规模生产的方法,并且实现 SWCNT 的可控生产。在所有的制备 CNT 的方法中,电弧放电法呈现出低成本、大规模、高结晶体、较窄的直径分布等优点。然而,通过电弧放电法制备的 SWCNT 中还含有诸如无定形碳、催化剂等杂质,这些杂质通常是比较难以除去的,这些杂质限制了其进一步应用。在电弧放电的过程中,CNT 的生长过程及 SWCNT 的产率受到一些因素的影响,如等离子体参数、缓冲气体、催化剂和外场等。通过调整电弧放电过程中的参数,SWCNT 的可控生长已经取得了显著的进步。

为了制备出高纯的 CNT,人们通过优化催化剂、气源、压力、电流、电压和温度等工艺参数,试图获得大量高纯的 SWCNT。刘畅等发明了半连续氢弧放电法生长 CNT^[14]。Journet 等曾报道使用物质的量的比为 1:4.2 的 Y/Ni 合金作为催化剂实现 SWCNT 的克级制备^[15]。后来,Huang 等用 Se 代替 S 作为促进剂制备出更高纯度的 SWCNT^[16]。合成工艺是在直流电弧放电的装置中进行的,两个电极水平放置,阳极为直径 6mm、长度 100mm 的石墨棒。在这个石墨棒的中间有一个直径为 4mm、深度为 80mm 的洞,这里面充满了高纯石墨、YNi_{4.2} 和 Se 的混合物,其质量比为 3.4:1:(0.02~0.03)。阴极为一个固定在水冷却的铜基座上的直径为 8mm 的石墨棒。通过调整阴极,使两个电极之间保持 3mm 的距离。直流电弧放电装置首先抽真空到 3.0Pa,然后使其内充满氦气至 0.7MPa,通入 80~120A 的电流使两个电极之间产生电弧放电。最后在阳极上收集到 1.8g 的 CNT。通过酸回流、空气氧化等一系列纯化的方法,制备得到了纯度为 99%^①、直径约 1.5nm 的 CNT。

在所有的电弧参数中,等离子密度已经被人们进行了广泛的研究,它严重地影响阳极的腐蚀率、SWCNT 的长径比和 CNT 的电荷。然而,作为另一个重要的参数,阴极和阳极的直径比起初并没有引起人们太多的注意。Fetterman 等曾报道阳极的烧蚀速率取决于阳极的直径,并且较小的阳极直径能够产生较高的烧蚀速

① 如无特殊说明,书中提及的百分数均指质量分数。

率^[17]。尽管有人已经在 CNT 的合成过程中使用了不同直径比的阳极和阴极,但是阳极和阴极的直径比对 SWCNT 生长的影响仍然没有受到人们的重视。Su 等研究了电弧放电法合成 SWCNT 的过程中,不同的阳极和阴极的直径比对 CNT 制备的影响^[18]。他们通过固定阳极的直径,使阴极的直径从 0.8mm 增加到 2.0mm。研究发现:通过改变阴极尺寸,实现了不同长度的 CNT 的可控生长。

2) MWCNT

在所有的生长条件都确定的情况下,电弧放电合成 MWCNT 是非常简单的。最为重要的一种方法是在负压条件下充满氦气的腔室里,使通过水冷却的直径为 6~12mm 的石墨电极产生直流电弧放电。

Ebbesen 等通过对标准的利用电弧放电法合成石墨烯装置的改进^[19],在氦气气氛下,首次合成了克级的 MWCNT。在一定的条件下,可以获得高产量的纯 CNT 或者纳米颗粒,最终的纯度和产率取决于反应室内的气压。Wang 等发现不同的气氛对最终 CNT 的形貌有非常显著的影响^[20]。他们在氦气和甲烷的气氛下,使石墨电极产生直流电弧放电。在高压甲烷气体和高电弧电流的条件下,通过蒸发获得了许多包有碳纳米颗粒的较厚的 CNT。另外,在 50Torr^① 的甲烷气氛和 20A 的电弧电流条件下,获得了细而长的 MWCNT。此外,Zhao 等发现^[21],与在氦气的气氛中蒸发相比,在甲烷的气氛下得到的 CNT 的形貌变化更为显著。后来,Shimotani 等在氦气、丙酮、乙醇和己烷的气氛下^[22],使用电弧放电技术在不同的压力下(150~500Torr)制备 CNT,他们发现在三种有机物的气氛下可以使 MWCNT 的产量更高。与在氦气条件下相比,其产量至少提高了两倍。

通常使用直流电弧放电进行电弧放电沉积,但是脉冲技术的使用也有过报道。Parkansky 等在空气气氛中使用石墨对电极利用单脉冲电弧在 Ni/玻璃基底上合成了近似于垂直取向的 MWCNT^[23]。利用 0.2 μ s 的单脉冲合成的 MWCNT 的直径约为 10nm,长度高达 3 μ m。Tsai 等通过使用峰值电流为 2.5A 的脉冲电弧进行 1000 μ s 的单脉冲电弧放电^[24],获得了外径为 17nm、内径为 5nm 的 MWCNT。

遗憾的是,由于对实验条件的控制较为困难,基于电弧放电法连续制备 MWCNT 是比较困难的,但是科研工作者并没有因此止步。Zhao 等报道了一种很有前景的连续低成本在空气中合成 MWCNT 的方法^[25]。他们采用了一个水平的石墨阳极和一个垂直的可旋转的柱状石墨阴极。旋转阴极的使用能够使阴极及时地离开电弧放电的区域,因此可以有效地降低温度并且改善阴极的冷却速率,这有利于碳蒸汽的凝结。并且当柱状的阴极旋转一半时,包含大量 MWCNT 的阴极沉积物立即就能被钢片刮下,所以圆柱形电极表面总是清洁的。因此,阳极和阴极之间一直保持一个常数。此外,他们采用了廉价易得的空气来代替氦气或氢气气

① 1Torr=1.33322 $\times 10^2$ Pa。