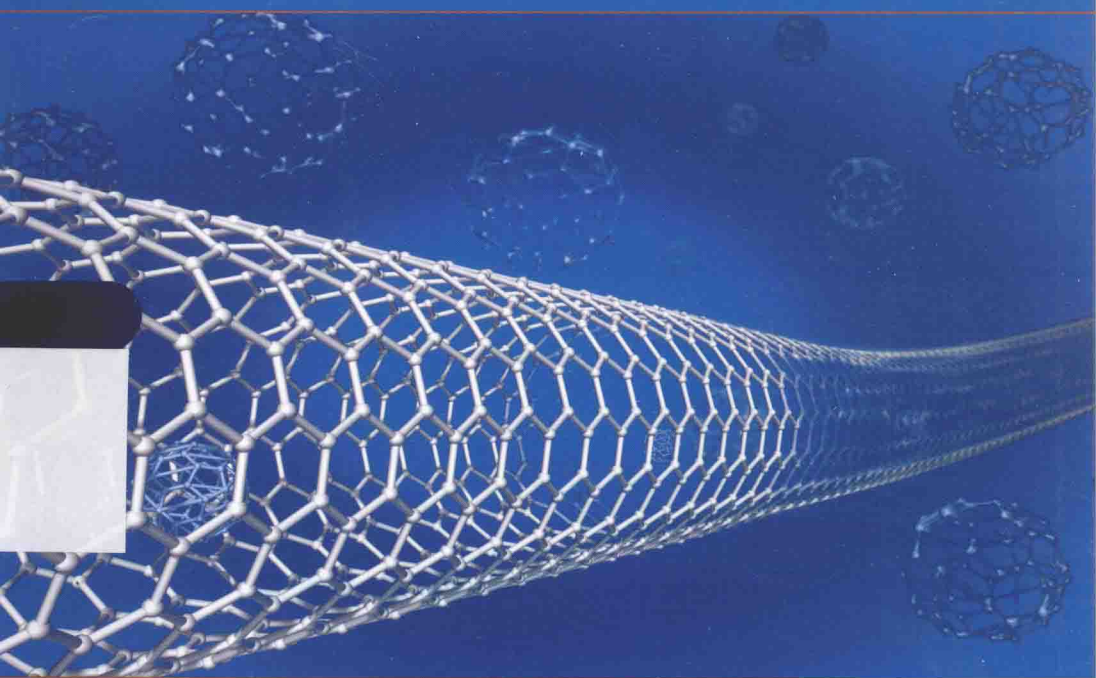


TANNAMIGUAN DE JIEGOU RUNSHI YU TIANCHONG

碳纳米管的 结构、润湿与填充

崔树稳 著



河北大学出版社

TANNAMIGUAN DE JIEGOU RUNSHI YU TIANCHONG

碳纳米管的结构、润湿与填充

崔树稳 著



河北大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

碳纳米管的结构、润湿与填充 / 崔树稳著. — 保定:

河北大学出版社, 2015.6

ISBN 978-7-5666-0919-9

I. ①碳… II. ①崔… III. ①碳-纳米材料-研究

IV. ①TB383

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第135745号

责任编辑: 韩立霞

装帧设计: 王占梅

责任印制: 靳云飞

出版发行: 河北大学出版社

地 址: 河北省保定市五四东路180号

邮 编: 071002

印 刷: 保定市北方胶印有限公司

经 销: 全国新华书店

开 本: 1/32 (880mm × 1230mm)

印 张: 6.375

字 数: 160千字

版 次: 2015年6月第1版

印 次: 2015年6月第1次

书 号: ISBN 978-7-5666-0919-9

定 价: 20.00元

前 言

1991年,日本的 S. Iijima 博士在实验中发现了碳纳米管。该发现立即引起物理学界、化学界和材料科学界以及高新技术产业部门的广泛关注,在科学界掀起了继发现 C_{60} 之后关于碳的同素异形体的又一次研究热潮。碳纳米管以其独特的结构、物理化学特性(如独特的金属半导体特性、高机械强度、良好的吸附能力和微波吸收能力等)、新型准一维功能材料及其诱人的应用前景而日益受到人们的重视。本书主要介绍碳纳米管的结构、碳纳米管的毛细和润湿、碳纳米管的填充以及应用。

本书注重所讨论问题的来龙去脉,既注重对该领域最新工作的介绍,又对所讨论的问题进行深入研究,以增加读者对所讨论问题整体轮廓的理解和对所讨论问题历史脉搏的触摸。

全书由七章组成。主要包括:第一章介绍碳纳米管的结构,让初次接触这种神奇一维纳米材料的人们,对碳纳米管的发现、独特的结构及其性能有初步的了解;第二章主要介绍碳纳米管润湿和填充中的模拟方法和理论基础;第三章讨论碳纳米管毛细和润湿的实验和理论方面的研究和进展;第四章介绍了碳纳米管的填充,即碳纳米管的填充方法(如填充金属化合物、无机分子等),碳纳米管管径和手性对管内物质构型的影响以及碳纳米管填充的应用;第五章给出了碳纳米管在超级电容器、氢气存储、碳纳米管复合材料、生物医学等方面的广泛应用;第六章对现在研究的石墨烯和非碳纳米管进行了简要的介绍;第七章回顾了碳纳

米材料的发展和分类。

由于科研工作的需要,近年来作者在碳纳米管的润湿与填充等方面做了许多探索。本书的撰写结合了许多自身的研究和本课题组的主要工作。但是碳纳米管的润湿与填充问题比较复杂,存在许多困难问题需要继续研究,因此作者查阅了许多的文献,然而由于作者所了解和熟悉的专业范围毕竟有限,对问题的认识可能并不深入,总结和描述的也不一定很准确,难免出现这样或那样的错误,在此恳请专家、学者以及广大读者和学界同仁对本书的疏漏之处给予批评指正。

除本书作者外,中国科学院力学研究所的朱如曾研究员(作者的导师)给予了无私的帮助。沧州师范学院图书馆的杨洪秀老师、王蕾老师在文献搜索中给予了大力支持,在此一并表示感谢。

作者在编写过程中参考了许多相关领域的著作、文献和资料,除列举的参考文献外,作者还参考了诸如中国知网、百度资料,对这些文献和资料的作者也表示感谢。

作者

2014年10月

目 录

第 1 章 碳纳米管的结构	(1)
1.1 碳纳米管的发现	(1)
1.2 碳纳米管的结构	(4)
1.2.1 单壁碳纳米管的结构	(6)
1.2.2 多壁碳纳米管的结构	(13)
1.3 碳纳米管的性能	(17)
1.3.1 力学性能	(18)
1.3.2 电学性能	(21)
1.3.3 光学性能	(23)
1.3.4 导热性能	(24)
1.3.5 纳米尺度形成的超微结构	(25)
1.4 碳纳米管的制备	(26)
1.4.1 电弧法	(26)
1.4.2 化学气相沉积法	(28)
1.4.3 激光蒸发法	(29)
1.4.4 碳纳米管制备的最新进展	(31)
第 2 章 模拟方法和基础理论	(38)
2.1 蒙特卡罗方法	(39)
2.2 分子动力学方法	(40)
2.2.1 分子动力学模拟的前期处理	(41)

2.2.2	每个原子所受的合力	(43)
2.2.3	牛顿运动方程求解	(46)
2.2.4	分子动力学模拟常用的系综和 对温度的控制	(49)
2.2.5	物理量的无量纲化	(52)
2.2.6	分子动力学模拟的实施	(53)
2.3	密度泛函理论	(54)
2.4	模拟软件	(56)
2.4.1	Material Studio 软件	(57)
2.4.2	Gaussian 软件	(58)
2.4.3	VASP	(58)
第 3 章	碳纳米管的毛细和润湿	(62)
3.1	碳纳米管的毛细和润湿作用	(62)
3.2	碳纳米管的毛细作用方程	(64)
3.2.1	Young 方程	(64)
3.2.2	Laplace 方程	(65)
3.3	碳纳米管润湿性的尺度效应理论研究	(70)
3.3.1	理论研究	(70)
3.3.2	单粒子近似密度泛函计算研究	(72)
3.4	金属团簇与大管径碳纳米管的润湿问题的 密度泛函研究	(78)
3.4.1	理论分析	(81)
3.4.2	密度泛函计算	(82)
3.5	碳纳米管的接触角经验公式证明	(85)
3.6	碳纳米管中流体动力学的 Tolman 效应	(89)
3.6.1	水的表面张力尺度效应的计算公式	(90)
3.6.2	压力变化的计算	(92)
3.7	碳纳米管薄膜可控润湿性能研究获新进展	(94)

第 4 章 碳纳米管的填充	(102)
4.1 碳纳米管中的填充	(102)
4.1.1 碳纳米管的原位填充	(104)
4.1.2 碳纳米管的物理填充	(108)
4.1.3 其他填充方法	(113)
4.2 分子动力学模拟碳纳米管内物质构型	(115)
4.2.1 碳纳米管的管径和手性对管内 物质构型的影响	(115)
4.2.2 温度对氩团簇构型的影响	(121)
4.2.3 氩团簇的初始位置对构型的影响	(125)
4.2.4 碳纳米管的长度对平衡构型的影响	(127)
4.2.5 讨论	(129)
4.3 Ni 原子链填充碳纳米管的第一性原理计算	(130)
4.3.1 形成能	(131)
4.3.2 电子结构	(133)
4.3.3 磁性	(135)
4.4 碳纳米管填充技术应用及其展望	(136)
第 5 章 碳纳米管的应用	(140)
5.1 电极材料方面的应用	(141)
5.1.1 超级电容器(电双层电容器)	(141)
5.1.2 锂离子电池	(143)
5.2 氢气存储	(145)
5.3 电子器件	(147)
5.3.1 纳米电子器件	(147)
5.3.2 电子材料	(150)
5.4 纳米制造技术方面的应用	(152)
5.4.1 纳米机械	(152)
5.4.2 碳纳米管复合材料	(153)

5.4.3	扫描探针显微镜探针	(154)
5.5	场致发射平板显示器	(156)
5.6	生物学方面的应用	(157)
5.6.1	药物载体系统及生物传感器	(157)
5.6.2	促进骨组织修复生长和神经再生	(160)
5.6.3	碳纳米管材料的生物相容性与安全性问题	(161)
第6章	石墨烯与非碳纳米管简介	(166)
6.1	石墨烯	(166)
6.1.1	石墨烯的发现	(166)
6.1.2	石墨烯的结构	(167)
6.1.3	石墨烯的制备	(168)
6.1.4	石墨烯的性质	(170)
6.1.5	石墨烯的应用	(173)
6.2	非碳纳米管	(176)
6.2.1	非碳纳米管的制备	(176)
6.2.2	硫族化合物纳米管	(177)
6.2.3	V族化合物纳米管	(180)
6.2.4	氧化物纳米管	(182)
第7章	碳纳米材料	(186)
7.1	碳纳米材料发展简史	(186)
7.2	碳纳米材料的分类	(189)
7.2.1	纳米金刚石	(191)
7.2.2	碳纳米洋葱	(193)

第 1 章 碳纳米管的结构

一个崭新的碳纳米管世界,提供给人类的将是不同于任何以往经验的东西,它不仅会给人类生活带来一场革命,还会使我们再一次感受到:科学与技术正以日新月异的速度发展着,远没有终结的时候……

1991 年, S. Iijima^[1]在高分辨电镜下观察电弧蒸发后在石墨阴极上形成的硬质沉积物时发现, 阴极炭黑中含有一些直径为 4—30nm、长约 1 μ m 的多层空心管状物, 即多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes, MWNTs)。该发现立即引起物理学界、化学界和材料科学界以及高新技术产业部门的广泛关注, 在科学界掀起了继发现 C₆₀ 之后关于碳的同素异形体的又一次研究热潮。碳纳米管以其独特的物理化学特性(如独特的金属半导体特性、高机械强度、良好的吸附能力和微波吸收能力等)、新型准一维功能材料及其诱人的应用前景日益受到人们的重视。

1.1 碳纳米管的发现

人们公认的观点是, 纳米科学技术思想的来源是理查德·费曼。他被看作是爱因斯坦之后最杰出的量子物理学家, 他在 1959 年的美国物理学年会上发表了一篇演讲——《底部有很大空间》。

在 1991 年碳纳米管被正式发现之前, 已经有一些研究人员在实验中看到过碳纳米管, 但由于当时人类科学知识的局限, 特

别是对纳米科技和富勒烯尚不了解,因而并未认识到它是碳的一种新的重要形态。早在 1889 年,就有一项专利说明如何制备一维碳纳米材料,这种一维碳纳米材料中很可能包含有碳纳米管^[2]。1960 年,R. Bacon 认为在制造卷轴状石墨晶须的同时就可能伴随有碳纳米管的生成^[3]。20 世纪 70 年代末,新西兰的 P. G. Wiles 和 J. Abrahamson 发现在两个石墨电极间通电产生火花生成碳纤维时,电极会被“小纤维簇”覆盖^[4];在 1979 年美国第 14 届双年度碳会议上他们还对此种纤维进行了电子衍射测定,发现其管壁是由类石墨排列的碳组成,这些管由几层晶体碳包在一起^[5]。实际上他们已观察到多壁碳纳米管,但当时并未明确认识到碳纳米管的存在及其各种特性。

在 1991 年 S. Iijima 论文发表前不久,就已有一些研究者在探讨所谓富勒烯管的金属性、对称性等问题^[6,7]。一些研究者曾报道富勒烯晶体中含有比 C_{60} 更小和更大的封闭碳笼,更大的富勒烯呈伸长的椭圆形,估计约含 130 个碳原子,认为这类结构可能来自相邻的 C_{60} 和 C_{70} 分子在晶体中的合并^[8]。

当然,碳纳米管的正式发现仍属于日本电气公司(NEC)的 S. Iijima 博士。正是由于他的发现才真正引发了碳纳米管的研究热潮和近 20 多年来碳纳米管科学技术的飞速发展。S. Iijima 早年就曾用透射电子显微镜研究过各种固体炭材料的结构,如非晶质玻璃炭、石墨薄膜、超微石墨粒子等^[9]。但当时他并没有仔细地研究这些物体的结构,只是认为这类结构是由 sp^3 键合的结果,而不是像后来了解的是由于有五元环的存在所致。富勒烯被发现后,S. Iijima 决定用高分辨透射电子显微镜仔细研究由这一技术同时副产出的炭黑,初期的研究没有取得什么实质性的进展,从电弧蒸发箱壁上收集到的炭黑似乎都是无定形炭,很少带有明显的、长范围的结构。后来,他放弃从这类炭黑中进行筛选的努力,转而考察电弧蒸发后在石墨阴极上形成的硬质沉积物。

在实验中,他不断改变蒸发器中的条件,使两个石墨电极保持一定的距离,两电极的间隙很小以形成稳定的电流,在 13.3kPa 的氩气中,阳极被蒸发,产物中除了产生通常的碳灰外,在阴极上还形成了一些针状物质。这些碳针不是均匀地生长在电极的表面上,而是倾向于在电极的某些部位成束生长,在高分辨电镜下观察时发现,这些碳针由直径为 4—30nm、长约 $1\mu\text{m}$ 的 2—50 个同心管状结构组成。这种新石墨结构中的长形中空纤维比以前观察到的更细小、更完整。该结果首先在 1991 年的一次会议上被披露,随即发表在 *Nature* 杂志上。S.Iijima 所描述的合成碳纳米管的电弧蒸发法,收率很低。1992 年,日本 NEC 公司的 T. W. Ebbesen 和 P. M. Ajayan 通过改进电弧放电方法,发现用氦代替氩做缓冲气体,增加电弧蒸发室的氦压时,可改善碳纳米管在阴极炭黑中形成的收率,成功地制备了克量级的碳纳米管^[10],从而极大地促进了碳纳米管的研究进程。特别是 1993 年 S. Iijima^[11] 研究小组及 IBM 公司的 D. S. Buthume^[12] 研究小组分别用 Fe 和 Co 混合在石墨电极中,各自独立地发现了单壁碳纳米管 (single-walled carbonnanotubes, SWNTs),且在 1996 年 R. E. Smalley 研究小组^[13] 发现用激光蒸发技术能产生高产量的 SWNTs 后,人们更加意识到了碳纳米管在理论研究和技术应用中的光明前景。

单壁碳纳米管的发现是碳纳米管研究中的又一重大进展。因为多壁碳纳米管曾在烃类气相沉积制炭丝时发现过,而单壁碳纳米管是科学工作者有目的地制得的,而且单壁碳纳米管具有更为理想的纳米管状结构和性能。1994 年, T. Gao 等用激光照射含有镍和钴的碳靶得到了单壁碳纳米管^[14]。R. E. Smalley 首次用“绳”这一概念来形容单壁碳纳米管形成的管束。单壁碳纳米管绳的合成,大大促进了碳纳米管的研究,此后基于这些试样进行了许多有重要影响的工作。

碳纳米管发现后,其与富勒烯一同被看作碳的第三种同素异形体,它们的发现完善了碳的晶型体系,使新型碳的同素异形体涵盖了从零维到三维的不同结构,如图 1.1 所示。

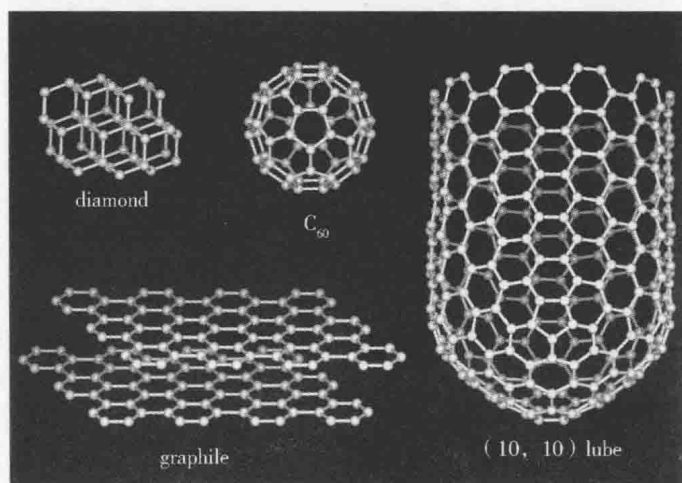


图 1.1 碳的不同维数的同素异形体

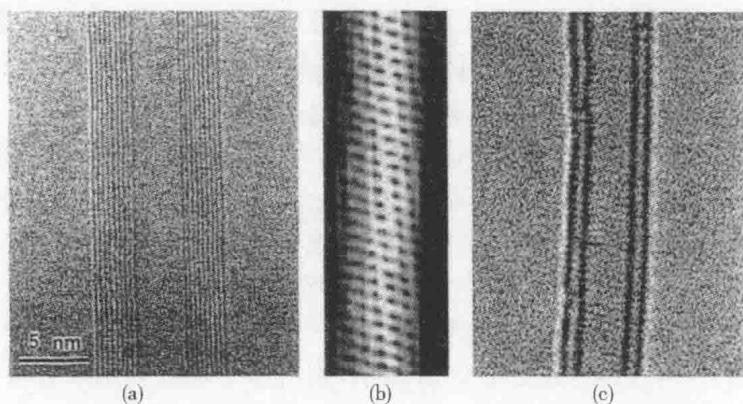
1.2 碳纳米管的结构

碳纳米管可以看作是由石墨烯片卷曲而成的一维无缝中空结构,因此碳纳米管中的键的结构和石墨相似。碳原子序数是 6,其电子结构用原子物理序号表示是 $1s^2 2s^2 2p^2$,当碳原子连接构成石墨时,出现 sp^2 杂化,在这个过程中,1 个 s 轨道和 2 个 p 轨道组合成 3 个 sp^2 杂化轨道,它们在同一个平面内互成 120° 夹角,这个面内的键称作为 σ 键。它是一个很强的共价键,使原子束缚在一个平面内,并形成碳纳米管的高硬度和高强度。剩下的 p 轨道垂

直于 σ 键所在的平面, 主要对层间相互作用有贡献, 称为 π 键。这些面外离位的 π 键与相邻层内的 π 键相互作用, 这种相邻原子对的相互作用远远小于 σ 键。

在理想情况下, 单壁碳纳米管(SWNTs)的主体部分, 如图 1.2(b)所示, 可视为由石墨烯(graphene)平面卷曲而成的两端由半个富勒烯封闭的细长圆筒形纯碳纳米管结构。若忽略单壁碳纳米管的两端结构, 集中考虑相对均衡的中间(长径比一般为 10^4 — 10^5)部分, 单壁碳纳米管可视为一个一维大分子。多壁碳纳米管(MWNTs), 如图 1.2(a)所示, 则由多个单壁碳纳米管嵌套而成, 层间距为 0.34—0.39nm 不等(或者可以认为多层石墨片卷曲可以形成多壁碳纳米管)。双层石墨卷曲可以形成双壁碳纳米管(DWNTs), 如图 1.2(c)所示, DWNTs 是一种结构最简单的 MWNTs, 具有与 SWNTs 相差不多的管径。因此 DWNTs 既具有 MWNTs 的优良结构稳定性又兼具有 SWNTs 的优异物理化学性质。DWNTs 和 SWNTs 通常在 van der Waals 力的作用下, 容易以平面六角密堆的方式集结成管束形式存在。单壁碳纳米管和多壁碳纳米管的长度可达 $1\mu\text{m}$ 以上, 有的甚至达到 1mm 数量级, 直径在 1nm(单壁碳纳米管)至 50nm(多壁碳纳米管)之间。

为了深入了解碳纳米管的结构, 本节着重从结构简单的单壁碳纳米管入手, 而多壁碳纳米管的结构可以看作是不同结构不同管径的单壁碳纳米管的组合。



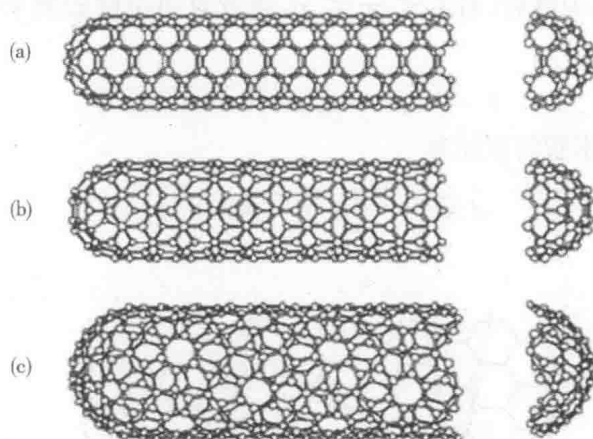
(a)单根 MWNT 的高分辨透射电子显微像;(b)单根 1.3nm 的 SWNT 的扫描隧道电子显微像;(c)单根 DWNT 高分辨透射电子显微像

图 1.2 碳纳米管的电子显微像

1.2.1 单壁碳纳米管的结构^[15—23]

单壁碳纳米管仅有一层石墨层组成,直径在 1.0—3.0nm 左右,是结构最简单的碳纳米管,它可以看作是不同大小的富勒烯分子沿着一维方向不断伸展得到的特殊结构材料。根据其结构对称性,可将 SWNTs 按照手性(对称)和非手性(不对称)原则分为不同类型的碳纳米管。非手性 SWNTs 的镜像与其本身一致,而手性碳管则具有一定的螺旋度,其镜像与其自身不能完全重合。根据碳环横截面的形状,如图 1.3 所示,非手性 SWNTs 可分为两类:扶手椅型(*armchair*)和锯齿型(*zigzag*)。所谓扶手椅型,就是 SWNT 的碳环截面为类似扶手椅的形状(图 1.3(a));而锯齿型 SWNT 的截面类似锯齿的形状(图 1.3(b)),手性 SWNT 的碳环横截面则无明显的周期性形状。结构的不同决定了碳纳米

管性质的差异,从而决定着不同类型碳纳米管在不同领域的潜在应用,因而有必要进一步了解碳纳米管的卷曲结构。



(a) (5,5)扶手椅型碳; (b) (9,0)锯齿型碳纳米管; (c)螺旋型碳纳米管

图 1.3 三种类型的单壁碳纳米管

单壁碳纳米管的端帽由适当数目和位置的五角环和六角环构成。虽然手性管和非手性管的原子结构差异较大,但所有的单壁碳纳米管原子结构都可以用手性矢量 $\vec{C}_h$ 、平移矢量 $\vec{T}$ 、单胞以及对称矢量 $\vec{R}$ 来描述。

(1) 手性矢量 $\vec{C}_h$

为了方便研究,人们引入卷曲矢量的概念,如图 1.4 所示,在石墨平面中,碳原子以 sp^2 杂化形成六角环网状结构,其中 $\vec{a}_1$ 和 $\vec{a}_2$ 为石墨平面的单胞基矢。 $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a = 0.246nm$, C—C 键长 $a_{C-C} = a/\sqrt{3} = 0.142nm$ 。以石墨平面中任一碳原子为原点,使

石墨平面绕平行 OB 方向的管轴卷曲, 则 O 点和 A 点重合, 在石墨平面上从 O 到 A 的矢量即为手性矢量,

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 = (n, m) \quad (1-1)$$

其中 m, n 为整数, 且 $0 \leq m \leq n$, 由此可得单壁碳纳米管的周长为

$$L = |\vec{C}_h| = n\sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (1-2)$$

单壁碳纳米管的直径为

$$d = \frac{L}{\pi} = \frac{n}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (1-3)$$

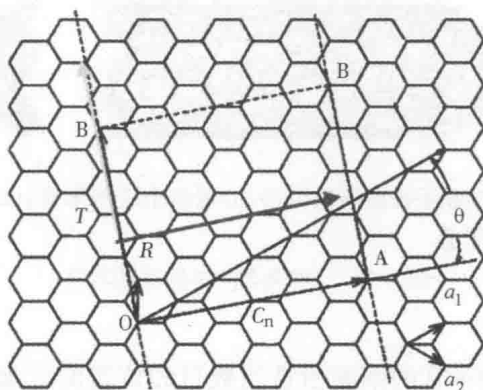


图 1.4 石墨平面及单壁碳纳米管描述矢量示意图

手性角定义为 $\vec{C}_h$ 方向与 $\vec{a}_1$ 方向的夹角, 即

$$\begin{aligned} \cos\theta &= \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h| |\vec{a}_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}, \\ \sin\theta &= \frac{\sqrt{3}m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \end{aligned}$$