

“十三五”国家重点出版物  
出版规划项目

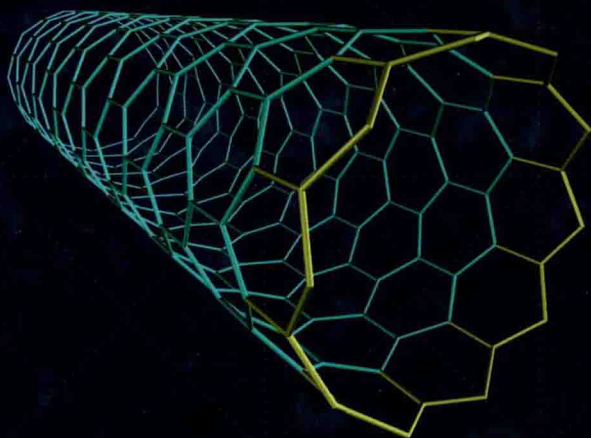
国家出版基金项目  
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

纳米材料前沿 >

Carbon Nanotubes

# 碳纳米管

刘畅 成会明 等编著



化学工业出版社



“十三五”国家重点出版物  
出版规划项目

纳米材料前沿 >

Carbon Nanotubes

# 碳纳米管

刘畅 成会明 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书在参阅国内外大量有关科技文献和资料的基础上,认真总结国内外最新科研进展,并融入编著者多年科研工作的成果,全面介绍了碳纳米管所涉及的基本概念、基本理论和原理,详细叙述了碳纳米管的制备方法、生长机理、微观结构以及碳纳米管的电学性质、力学性质、场发射特性、电化学特性及其在相关领域中的应用。

本书适合从事纳米科学与技术、材料科学与工程、凝聚态物理和相关领域的科研人员、高校师生、工程技术人员及管理人员阅读与参考。

#### 图书在版编目(CIP)数据

碳纳米管/刘畅等编著. —北京:化学工业出版社,  
2018.3

(纳米材料前沿)

ISBN 978-7-122-31461-1

I. ①碳… II. ①刘… III. ①碳-纳米材料-研究  
IV. ①TB383

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第017074号

---

责任编辑:韩霄翠 仇志刚

文字编辑:向东

责任校对:王素芹

装帧设计:尹琳琳

---

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 装:北京瑞禾彩色印刷有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张28 $\frac{3}{4}$  字数487千字

2018年10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:168.00元

版权所有 违者必究

# NANOMATERIALS

纳米材料前沿

编委会

主 任 万立骏

副主任 (按姓氏汉语拼音排序)

包信和 陈小明 成会明

刘云圻 孙世刚 张洪杰

周伟斌

委 员 (按姓氏汉语拼音排序)

包信和 陈小明 成会明

顾忠泽 刘 畅 刘云圻

孙世刚 唐智勇 万立骏

王春儒 王 树 王 训

杨俊林 杨卫民 张洪杰

张立群 周伟斌

# NANOMATERIALS

## 碳纳米管

### 编写人员名单

- |     |                 |
|-----|-----------------|
| 成会明 | 中国科学院金属研究所      |
| 丛洪涛 | 中国科学院金属研究所      |
| 侯鹏翔 | 中国科学院金属研究所      |
| 刘 畅 | 中国科学院金属研究所      |
| 栾 健 | 中国科学院金属研究所      |
| 孙东明 | 中国科学院金属研究所      |
| 佟 钰 | 沈阳建筑大学材料科学与工程学院 |
| 杨全红 | 天津大学化工学院        |
| 尹利长 | 中国科学院金属研究所      |
| 喻万景 | 中南大学冶金与环境学院     |
| 曾 尤 | 中国科学院金属研究所      |
| 张 峰 | 中国科学院金属研究所      |



## 总序

SERIES  
PREFACE

纳米材料是国家战略前沿重要研究领域。《中华人民共和国国民经济和社会发展第十三个五年规划纲要》中明确要求：“推动战略前沿领域创新突破，加快突破新一代信息通信、新能源、新材料、航空航天、生物医药、智能制造等领域核心技术。”发展纳米材料对上述领域具有重要推动作用。从“十五”期间开始，我国纳米材料研究呈现出快速发展的势头，尤其是近年来，我国对纳米材料的研究一直保持高速发展，应用研究屡见报道，基础研究成果精彩纷呈，其中若干成果处于国际领先水平。例如，作为基础研究成果的重要标志之一，我国自2013年开始，在纳米科技研究领域发表的SCI论文数量超过美国，跃居世界第一。

在此背景下，我受化学工业出版社的邀请，组织纳米材料研究领域的有关专家编写了“纳米材料前沿”丛书。编写此丛书的目的是为了及时总结纳米材料领域的最新研究工作，反映国内外学术界尤其是我国从事纳米材料研究的科学家们近年来有关纳米材料的最新研究进展，展示和传播重要研究成果，促进学术交流，推动基础研究和应用基础研究，为引导广大科技工作者开展纳米材料的创新性工作，起到一定的借鉴和参考作用。

类似有关纳米材料研究的丛书其他出版社也有出版发行，本丛书与其他丛书的不同之处是，选题尽量集中系统，内容偏重近年来有影响、有特色的新颖研究成果，聚焦在纳米材料研究的前沿和热点，同时关注纳米新材料的产业战略需求。丛书共计十二分册，每一分册均较全面、系统地介绍了相关纳米材料的研究现状和学科前沿，纳米材料制备的方法学，材料形貌、结构和性质的调控技术，常用研究特定纳米材料的结构和性质的手段与典型研究结果，以及结构和性质的优化策略等，并介绍了相关纳米材料在信息、生物医药、环境、能源等领域的前期探索性应用研究。

丛书的编写，得到化学及材料研究领域的多位著名学者的大力支持和积极响应，陈小明、成会明、刘云圻、孙世刚、张洪杰、顾忠泽、王训、杨卫民、张立群、唐智勇、王春儒、王树等专家欣然应允分别

担任分册组织人员，各位作者不懈努力、齐心协力，才使丛书得以问世。因此，丛书的出版是各分册作者辛勤劳动的结果，是大家智慧的结晶。另外，丛书的出版得益于化学工业出版社的支持，得益于国家出版基金对丛书出版的资助，在此一并致以谢意。

众所周知，纳米材料研究范围所涉甚广，精彩研究成果层出不穷。愿本丛书的出版，对纳米材料研究领域能够起到锦上添花的作用，并期待推进战略性新兴产业的发展。

万立骏

识于北京中关村

2017年7月18日

碳纳米管是1991年被明确报道的一种碳纳米结构，是由碳原子构成的石墨烯片层卷曲而成的无缝、中空的管状材料，根据管壁层数可分为单壁碳纳米管和多壁碳纳米管。由于碳纳米管的直径小、长径比大，故可视为准一维纳米材料。理论预测和实验研究发现，碳纳米管具有结构依赖的导电属性，可表现为金属性或半导体性，因此可用于制作晶体管、透明导电膜等电子器件。石墨烯平面中的碳-碳键是自然界中已知的最强的化学键之一，碳纳米管的结构为完整的蜂窝状石墨烯网格，因此其理论强度接近于碳-碳键的强度，大约为钢的100倍，而密度只有钢的1/6，并具有很好的柔韧性。因此碳纳米管被称为超级纤维，可用于高级复合材料的增强体，制成轻质、高强度的太空缆绳，在航空、航天等高技术领域获得应用。碳纳米管具有场发射阈值低、发射电流密度大、稳定性高等优异的场发射性能，可用于制作高性能X射线管、平板显示器等。此外，碳纳米管还具有独特的化学特性，如稳定性好、表面可修饰等。这些特异性能预示着碳纳米管在众多领域内具有广阔的应用前景。

碳纳米管被明确报道至今已历经27年，其间国内外的研究与开发异常活跃，从制备、结构到物性和应用的探索取得了一系列重要进展。碳纳米管作为高性能导电添加剂已大批量应用于锂离子电池，推动了电动汽车和便携式电子器件的快速发展。美国、中国和日本等国家在该领域的研究处于领先地位。我国科学家在碳纳米管的制备技术及物性研究等方面取得了系列重要成果，在国际上有较大影响。编著者及其所在的中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家（联合）实验室先进炭材料研究部，自1997年以来致力于碳纳米管的制备、结构、物性及应用等方面的研究与开发，在有机物浮动催化热解法和氢电弧法制备碳纳米管及其宏观结构，碳纳米管的场发射特性、电化学特性、力学性能以及碳纳米管的锂离子电池应用研究等方面取得了一系列成果，受到国内外同行的广泛关注。

在此基础上，编著者参阅国内外大量有关碳纳米管的科技文献与资料，总结国内外最新科研进展，结合编著者多年在科研工作中取得



的成果和积累，于2002年编撰了《纳米碳管——制备、结构、物性及应用》，这是有关碳纳米管的首本中文专著，并由化学工业出版社出版发行。由于碳纳米管领域发展迅速，17年来又有很多新的突破与进展，有必要对相关知识再次进行总结与补充。本书首先概述了碳和碳纳米管的基本特性，然后详细叙述了碳纳米管的结构表征方法、制备与纯化、表面与孔结构等内容，最后系统地阐述了碳纳米管的力学性能、电磁性能、场发射特性、化学性能、电化学特性及柔性薄膜晶体管性能及其相关应用等。

除编著者刘畅、成会明外，中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家（联合）实验室先进炭材料研究部及其他单位的多位成员及部分研究生也参与了编写工作，主要包括：张峰（第1章）；丛洪涛（第2章）；侯鹏翔（第3章）；侯鹏翔、杨全红（第4章）；丛洪涛、曾尤（第5章）；尹利长（第6章）；佟钰（第7章）；孙东明（第8章）；喻万景（第9章）；栾健（第10章）。在此一并向参与2002年出版的《纳米碳管——制备、结构、物性及应用》一书编写工作的各位作者表示感谢。

本书相当一部分内容是编著者及所在的先进炭材料研究部的研究成果，这些成果是在国家自然科学基金委员会、国家重点基础研究发展计划（973计划）项目、国家高技术研究发展计划（863计划）项目、中国科学院知识创新工程重大项目和中国科学院知识创新方向性项目的支持下取得的，在此表示感谢。本书的编写得到中国科学院金属研究所的有关领导、同事及先进炭材料研究部所有成员的大力支持，在此表示诚挚的谢意。

碳纳米管的研究发展十分迅速，新的成果不断涌现，文献资料浩瀚无边，由于编著者的水平有限，书中难免有疏漏与不妥之处，恳请专家和读者批评指正！

刘畅 成会明

2018年2月于中国科学院金属研究所，沈阳



<b>1.1 碳的广泛性、特殊性及其多样性</b>	<b>002</b>
1.1.1 碳的广泛性	002
1.1.2 碳的特殊性	005
1.1.3 碳的同素异形体	009
<b>1.2 碳纳米管的发现</b>	<b>014</b>
1.2.1 碳纳米管的发现过程	014
1.2.2 碳纳米管的合成方法	017
<b>1.3 碳纳米管的特性、应用前景及发展方向</b>	<b>021</b>
1.3.1 碳纳米管的特性	021
1.3.2 碳纳米管的应用前景	026
1.3.3 碳纳米管的发展趋势	034
<b>参考文献</b>	<b>036</b>
<b>2.1 碳纳米管的基本结构</b>	<b>046</b>
2.1.1 多壁碳纳米管	046
2.1.2 单壁碳纳米管	048
2.1.3 不规则碳纳米管的结构与欧拉定理	049
2.1.4 碳纳米管结构的稳定性	051
<b>2.2 单壁碳纳米管的结构</b>	<b>057</b>
2.2.1 几何结构	057
2.2.2 电子结构	061

# Chapter 1

## 第1章

### 碳及碳纳米管概述

001

张峰  
(中国科学院金属研究所)

# Chapter 2

## 第2章

### 碳纳米管的结构特征

045

丛洪涛  
(中国科学院金属研究所)

# Chapter 3

## 第3章

### 碳纳米管的制备方法与纯化技术

087  
侯鹏翔  
(中国科学院金属研究所)

<b>2.3 碳纳米管的结构表征</b>	<b>064</b>
2.3.1 电子显微镜	064
2.3.2 拉曼光谱	067
2.3.3 吸收光谱	074
2.3.4 发射光谱	078
<b>参考文献</b>	<b>081</b>
<b>3.1 碳纳米管的制备方法</b>	<b>088</b>
3.1.1 电弧放电法	089
3.1.2 激光蒸发法	093
3.1.3 化学气相沉积法	094
3.1.4 其他方法	097
<b>3.2 碳纳米管的结构控制制备</b>	<b>098</b>
3.2.1 形貌控制	098
3.2.2 导电属性控制	107
3.2.3 手性控制	111
<b>3.3 碳纳米管的生长机理</b>	<b>114</b>
3.3.1 研究方法	114
3.3.2 生长机制	116
<b>3.4 碳纳米管的纯化技术</b>	<b>119</b>
3.4.1 物理法	119
3.4.2 化学法	121
3.4.3 综合法	123
<b>参考文献</b>	<b>124</b>

4.1 碳纳米管中的气体吸附	133
4.2 碳纳米管的表面	134
4.2.1 碳纳米管表面化学结构的不均匀性	136
4.2.2 单壁碳纳米管的比表面积	139
4.2.3 多壁碳纳米管的比表面积	141
4.2.4 碳纳米管的管束结构	143
4.2.5 大比表面积碳纳米管的制备和孔径控制	144
4.3 碳纳米管中的孔及其决定的吸附过程	147
4.3.1 基本孔隙——碳纳米管的准一维纳米中空管腔	148
4.3.2 单壁碳纳米管的氮吸附和多维孔结构	150
4.3.3 多壁碳纳米管的多维孔结构及其决定的吸附过程	152
4.3.4 碳纳米管多维孔结构模型	154
参考文献	156
5.1 碳纳米管力学性能的理论研究	162
5.1.1 碳纳米管的杨氏模量	163
5.1.2 碳纳米管的Stone-Wales形变	165
5.1.3 碳纳米管断裂的理论分析	167
5.2 碳纳米管的力学性能	170
5.2.1 碳纳米管的轴向模量	170
5.2.2 碳纳米管的径向模量	175
5.2.3 碳纳米管的拉伸强度	176
5.2.4 扫描探针显微镜用探针	184

## Chapter 4

### 第4章

#### 碳纳米管的表面特征与孔结构

131

侯鹏翔, 杨全红  
(中国科学院金属研究所, 天津大学化工学院)

## Chapter 5

### 第5章

#### 碳纳米管的力学性能及其在复合材料中的应用

161

丛洪涛, 曾尤  
(中国科学院金属研究所)



# Chapter 6

## 第6章

### 碳纳米管的电磁性能及其应用

203

尹利长  
(中国科学院金属研究所)

<b>5.3 碳纳米管复合材料</b>	<b>187</b>
5.3.1 碳纳米管/聚合物复合材料	187
5.3.2 碳纳米管/金属基复合材料	191
5.3.3 碳纳米管/陶瓷复合材料	195
<b>参考文献</b>	<b>198</b>
<b>6.1 碳纳米管的能带结构</b>	<b>205</b>
6.1.1 二维石墨烯	205
6.1.2 单壁碳纳米管	206
6.1.3 扶手椅型和锯齿型单壁碳纳米管	208
6.1.4 金属性单壁碳纳米管的窄能隙	211
6.1.5 碳纳米管束和多壁碳纳米管的电子结构	213
6.1.6 碳纳米管结	215
6.1.7 单壁碳纳米管电子态密度的实验测定	219
6.1.8 碳纳米管的电子能量损失谱	223
<b>6.2 碳纳米管中的电子输运及磁学性质</b>	<b>224</b>
6.2.1 碳纳米管的电子输运特点	224
6.2.2 多壁碳纳米管的电学特性	225
6.2.3 单壁碳纳米管的电学特性	229
6.2.4 缺陷与掺杂碳纳米管的电学特性	231
6.2.5 碳纳米管的磁学性质	232
6.2.6 碳纳米管的A-B效应	234
<b>6.3 碳纳米管的超导特性</b>	<b>235</b>
6.3.1 碳纳米管超导特性的理论研究	235
6.3.2 碳纳米管超导特性的实验观测	236
<b>6.4 碳纳米管电磁性能的应用</b>	<b>238</b>

6.4.1 碳纳米管电子器件	238
6.4.2 微型传感器	242
6.4.3 碳纳米管电动机械装置	242
<b>参考文献</b>	<b>245</b>

<b>7.1 概述</b>	<b>250</b>
<b>7.2 场致发射基本原理</b>	<b>250</b>
7.2.1 固体内部的电子状态与表面势垒	250
7.2.2 电子逸出与逸出功	252
7.2.3 福勒尔-诺德海姆场致发射模型	253
7.2.4 场致发射的电场增强效应	256
<b>7.3 场致发射性能的测试方法</b>	<b>257</b>
7.3.1 测试样品的准备	257
7.3.2 场致发射结构的组装	263
7.3.3 场致发射性能测试设备	264
7.3.4 场致发射性能评价指标	266
<b>7.4 碳纳米管的场致发射性能</b>	<b>267</b>
7.4.1 单壁碳纳米管的场致发射性能	267
7.4.2 多壁碳纳米管的场致发射性能	270
7.4.3 碳纳米管场致发射性能的主要影响因素	279
<b>7.5 碳纳米管场发射体的失效方式与改进方法</b>	<b>287</b>
7.5.1 碳纳米管场发射体的失效方式	287
7.5.2 改进方法	290
<b>7.6 碳纳米管场致发射性能的应用</b>	<b>293</b>
7.6.1 场致发射平板显示器	294
7.6.2 冷发射阴极射线管	297

# Chapter 7

## 第7章

### 碳纳米管的场致发射性能及其应用

249

佟钰  
(沈阳建筑大学材料科学与工程  
学院)

# Chapter 8

## 第8章

### 碳纳米管柔性薄膜 晶体管器件

307

孙东明  
(中国科学院金属研究所)

# Chapter 9

## 第9章

### 碳纳米管的电化学 性能及其应用

357

喻万景  
(中南大学冶金与环境学院)

7.6.3 X射线电子源 298

7.6.4 其他可能应用 302

参考文献 302

8.1 柔性薄膜晶体管器件 308

8.2 碳纳米管薄膜晶体管 310

8.2.1 碳纳米管薄膜沟道材料 314

8.2.2 碳纳米管薄膜的电学性质 317

8.2.3 碳纳米管薄膜的成膜技术 325

8.3 柔性碳纳米管薄膜晶体管及集成电路 333

8.3.1 基于转移技术的柔性器件 333

8.3.2 基于碳纳米管溶液的柔性器件 336

8.3.3 基于气相收集碳纳米管薄膜的柔性器件 342

8.4 透明碳纳米管薄膜器件 343

参考文献 352

9.1 碳纳米管在锂离子电池中的应用 358

9.1.1 锂离子电池概述 358

9.1.2 锂离子电池中的负极材料 360

9.1.3 碳纳米管复合负极材料 363

9.1.4 碳纳米管在锂离子电池中的实际应用 374

9.2 碳纳米管的电化学电容特性及应用 374

9.2.1 电化学电容器原理及关键材料	375
9.2.2 影响极化电极比电容量的主要因素	378
9.2.3 碳纳米管的电化学电容特性	383
9.2.4 电化学电容器应用展望	388
<b>参考文献</b>	<b>389</b>

<b>10.1 碳纳米管的结构和化学性质</b>	<b>394</b>
10.1.1 碳纳米管的价键结构及化学特性	394
10.1.2 碳纳米管的缺陷类型及其产生	396
10.1.3 理想的一维纳米空间	397
<b>10.2 管中化学——碳纳米管反应器中的物理化学</b>	<b>398</b>
10.2.1 碳纳米管开口中空管的吸附行为	398
10.2.2 碳纳米管的填充	400
10.2.3 最小的反应器——纳米试管	404
<b>10.3 管外化学——碳纳米管的化学改性</b>	<b>406</b>
10.3.1 碳纳米管化学改性的机理	407
10.3.2 碳纳米管的化学改性及其应用	408
<b>10.4 碳纳米管的分散和分离</b>	<b>423</b>
10.4.1 碳纳米管的水分散体系	423
10.4.2 碳纳米管的有机溶剂分散体系	425
10.4.3 碳纳米管的高分子分散体系	425
10.4.4 碳纳米管的导电属性和手性分离	426
<b>参考文献</b>	<b>431</b>

<b>索引</b>	<b>436</b>
-----------	------------

## Chapter 10

### 第10章

#### 碳纳米管化学

393

栾健

(中国科学院金属研究所)