


现代化学前沿译丛

碳纳米管——科学与应用

〔美〕M. 麦亚潘 主编 刘忠范 等 译



 科学出版社
www.sciencep.com

现代化学前沿译丛

碳纳米管——科学与应用

[美] M. 麦亚潘 主编

刘忠范等 译

科学出版社

北京

图字:01-2006-6132 号

内 容 简 介

碳纳米管是近年来备受关注的明星材料,具有广阔的应用前景。本书就碳纳米管的研究现状和未来发展趋势进行了全面而又简要的介绍,内容涉及碳纳米管的结构和基本物理化学性质、建模和模拟、制备技术、表征方法以及在扫描探针显微术、电子器件、场发射、化学/物理/生物传感器、复合材料等领域的应用。

本书可作为从事有关碳纳米管研究工作的科研人员和研究生的参考书,有助于他们迅速了解和把握碳纳米管研究的全貌。

Carbon Nanotubes: Science and Applications/edited by M. Meyyappan
Copyright © 2005 by CRC Press LLC

Authorized translation from English language edition published by CRC
Press, Part of Taylor & Francis Group LLC

All Rights Reserved

图书在版编目(CIP)数据

碳纳米管:科学与应用/(美)麦亚潘(M. Meyyappan)主编;刘忠范等译. —北京:科学出版社,2007

(现代化学前沿译丛)

ISBN 978-7-03-019282-0

I. 碳… II. ①麦… ②刘… III. 碳-纳米材料-研究 IV. TB383

中国版本图书馆CIP数据核字(2007)第097234号

责任编辑:杨震袁琦卜新/责任校对:陈玉凤

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>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2007年7月第一版 开本:B5(720×1000)

2007年7月第一次印刷 印张:20 3/4 插页:2

印数:1—3 000 字数:398 000

定价:48.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

主编简介

M. Meyyappan 博士 NASA 埃姆斯纳米技术研究中心主任 (Moffett Field, California)。1984 年获得克拉克森大学化学工程博士。随后作为研究科学家在康涅狄格州格拉斯顿伯里科学研究联合会从事半导体异质结构器件物理、等离子体加工以及器件与过程建模工作。1996 年来到 NASA 埃姆斯纳米技术研究中心工作, 建立纳米技术课题组。当前的研究兴趣包括: 碳纳米管和无机纳米线的生长、生物传感器和化学传感器研发以及纳米器件等。Meyyappan 博士是 IEEE、AVS、ECS、MRS、AIChE 和 ASME 等诸多学术团体的会员, 是 IEEE 高级会员。他是 IEEE 和 ASME 的纳米技术杰出讲师。因在纳米技术领域的贡献, 他荣获 Arthur Fleming 奖和 NASA 杰出领导者勋章。他在各种科学与工程学杂志上发表文章 130 余篇。Meyyappan 博士是众多纳米技术国际顾问委员会成员, 在各种学术会议和讨论会上做特邀报告 200 余场。

编 著 者

Enrique Barrera

Rice University
Mechanical Engineering and Material Science
Houston, Texas

E. L. Corral

Rice University
Mechanical Engineering and Material Science
Houston, Texas

Jie Han

Center for Nanotechnology
NASA Ames Research Center
Moffett Field, California

Jing Li

Center for Nanotechnology
NASA Ames Research Center
Moffett Field, California

Jun Li

Center for Nanotechnology
NASA Ames Research Center
Moffett Field, California

Raouf O. Loutfy

MER Corporation
Tucson, Arizona

K. McGuire

University of North Carolina
Department of Physics
Chapel Hill, North Carolina

M. Meyyappan

Center for Nanotechnology
NASA Ames Research Center
Moffett Field, California

Alexander P. Moravsky

MER Corporation
Tucson, Arizona

Cattien V. Nguyen

ELORET Corporation
Center for Nanotechnology
NASA Ames Research Center
Moffett Field, California

Apparao M. Rao

Department of Physics
Clemson University
Clemson, South Carolina

Philippe Sarrazin

Center for Nanotechnology
NASA Ames Research Center
Moffett Field, California

M. L. Shofner

Rensselaer Polytechnic Institute
Troy, New York

Deepak Srivastava

Center for Nanotechnology
NASA Ames Research Center
Moffett Field, California

Eugene M. Wexler

MER Corporation
Tucson, Arizona

Toshishige Yamada

Center for Nanotechnology
NASA Ames Research Center
Moffett Field, California

译者序

碳纳米管是纳米材料中的明星,自1991年问世以来,得到了众星捧月般的关注。迄今为止,碳纳米管相关文章总数已达21 000余篇,并呈现快速增长之势。碳纳米管获得如此殊荣是当之无愧的。它具有优美的几何结构,六边网格状 sp^2 杂化碳原子卷曲而成无缝空心纳米圆柱体,直径约1 nm(最小可达0.4 nm),长度可达厘米级,甚至更长。这种奇特的几何与电子结构使其集众多优点于一身:最高的杨氏模量和抗拉强度、最高的热导率、理想的一维量子线和直接带隙光学材料、极大的长径比等。这些优点赋予了碳纳米管在复合材料、燃料电池和锂电池、化学与生物分离、传感与检测、场发射器件以及纳电子器件等诸多领域极为广阔的应用前景。相信在不远的将来,碳纳米管会走进我们的日常生活,成为我们工作和生活中不可或缺的一部分。

我国的碳纳米管研究队伍十分庞大。从事碳纳米管研究的高校和科研院所不下50家,人数不下2000人。国家有关部门高度重视碳纳米管研究。科技部973计划、863计划以及刚刚启动的纳米重大研究计划、国家自然科学基金、中国科学院等对此均有部署。我国科研人员发表的相关研究论文逾4400篇,占碳纳米管论文总数的21%以上,反映了国内碳纳米管研究的活力和实力。

碳纳米管的文献资料极其繁杂,相关中英文专著也有多部问世。本书是一部简明扼要且内容全面的入门书籍,涵盖了碳纳米管的结构和基本物理化学性质、生长与表征方法、计算技术以及主要应用领域,有助于从事相关工作的科研人员尤其是刚刚涉猎该领域的研究生快速把握碳纳米管研究的全貌。这也是我们将本书推荐给国内读者的主要原因。本书由六位碳纳米管一线科研人员共同翻译,具体分工如下:第一、十二章,刘忠范(北京大学);第二、八章,郭万林(南京航空航天大学);第三、四章,张锦(北京大学);第五、十一章,李彦(北京大学);第六、七章,杨延莲(国家纳米科学中心);第九、十章,刁鹏(北京航空航天大学)。全书由刘忠范审校、统稿,张锦、刁鹏和杨延莲也参与了本书的统稿和整理工作。

在译稿付梓之际,衷心感谢科学出版社的杨震先生。杨先生的鼎力支持和严格的时间掌控使得本书的翻译工作能够按时完成。也让译者又想起了小时候学过的雷锋的钉子精神。时间是挤出来的,尤其是在物事纷繁的当今时代。限于译者的知识和文字水平,不当、疏漏之处在所难免,恳请读者指正。

刘忠范等

2007年1月于北京

序

自 20 世纪 90 年代初, 日本 NEC 公司的 Sumio Iijima 发现碳纳米管以来, 其特异的力学和电学性质引发了世界范围的研究热潮。尽管早期工作主要集中在碳纳米管的生长与表征上, 但过去 5 年来, 应用研发工作也在不断增多。碳纳米管的应用领域非常广, 涉及纳米电子学、量子线互连、场发射器件、复合材料、化学传感器、生物传感器、检测器等。目前, 碳纳米管产品尚未大量投放市场, 但有些已经呼之欲出。当然在某种意义上讲, 这也并不奇怪, 因为通常从发现到投放市场需要 10 年左右的时间。就此时间尺度而言, 当前的研发之路尚有一半之遥, 甚至更长。人们刚刚跨越碳纳米管的奇妙性质研究阶段, 而开始着手解决从材料到器件、从器件到系统等诸多实际问题。本书试图就碳纳米管的研究现状和未来发展趋势进行简明扼要的介绍。

第一章阐述碳纳米管的结构与性质, 尽管这已为人们所熟知, 在现有著述中也有述及, 但仍作为引论以保持本书的完整性。为了解理解这些性质, 建模尝试首当其冲, 已经揭示出许多颇为有趣的特性, 并为后来严密的表征实验所证实。因此, 在第二章中介绍建模与模拟工作。第三章集中讨论两种制备单壁碳纳米管的早期技术, 即电弧放电法和激光烧蚀法。作为图形生长的替代技术, 后来出现了化学气相沉积 (CVD) 及相关技术 (第四章), 其中 CVD 方法早在 20 世纪七八十年代就广泛用于碳纤维材料研发。继生长技术之后, 第五章介绍各种成像和表征技术, 诸如拉曼光谱等重要表征技术将在该章阐述。

从第六章开始, 进入应用研究, 首先介绍单壁和多壁碳纳米管在扫描探针显微术中的应用。这些探针除用于金属、半导体、绝缘体以及生物表面的成像外, 在半导体计量学 (如轮廓测定技术) 和扫描探针刻蚀技术方面也找到了用武之地。第七章概述了迄今为止人们在制备碳纳米管基二极管和三极管方面的努力, 并尝试解释这些器件的行为, 所依据的理论基础是众所周知的本科生和研究生教科书中的半导体器件物理理论。预测表明, 基于摩尔定律的硅 CMOS 器件小型化进程会在未来的 10 或 15 年内走向终点。当人们寄希望于分子电子学的时候, 工业界一直致力于解决 CMOS 小型化的诸多技术难关, 过去 30 年来半导体工业的发展无不如此, 令人钦佩。因而, 对于诸如碳纳米管电子学和分子电子学等替代技术的探索来说, 硅电子学是一个动态靶标, 所传递的信息也是非常清晰的: 简单地用碳纳米管导电通道来取代硅导电通道在 CMOS 器件中并无多大价值; 相反, 完全不同的器件结构、基于不同状态变量 (如自旋) 的系统以及诸如计

算、存储和传感的耦合功能等才具有更大的竞争力。遗憾的是，在撰写本书时，这方面的努力仍极为有限。我们期待着此类替代技术能够萌芽，走向成功，并繁荣昌盛。

碳纳米管的场发射在平板显示器、X射线管等领域有着诱人的应用前景。它在电视和计算机显示器、移动电话以及其他显示用途方面的潜在商业市场是如此巨大，以至于此类应用课题不仅吸引了众多的学术研究，还吸引了大量的工业投资。第八章讨论场发射的基本原理、发射器的制造工艺及其应用。作为应用实例，将详细讨论X射线管的制作问题，包括工作原理、器件试制及其表征。

单壁碳纳米管的每个原子都位于表面，因此周围环境的微小变化都会引起其性质的改变（如导电性）。这种变化特点可用于开发化学传感器件。碳纳米管可以通过在管端或管壁上连接化学官能团、DNA或蛋白质来实现功能化。这也使得人们能够利用碳纳米管开发新颖的传感器。第九章讨论化学与物理传感器的原理和发展现状。同样，第十章介绍生物传感器的发展情况。

碳纳米管的力学、热学以及物理特性引发了诸多有关导电聚合物薄膜、复合材料以及其他结构应用方面的研究。第十一章阐述这些研发情况。最后，上面未涉及的所有其他应用研究内容汇总在第十二章里。

本书是集体智慧的结晶，许多从事碳纳米管研究的一线人员参与了编撰工作。我则努力使这部编著形成一个有机的整体。希望它的读者——进入该领域的学生和其他研究人员、工业界人士以及专家能够发现它是对碳纳米管文献富有价值的补充。我要感谢CRC出版社的Nora Konopka女士在本书成书过程中给予的积极支持。最后，还要感谢我的助手Amara de Keczer女士，她的娴熟技艺和鼎力协助是完成此书的重要保证，她所做的封面设计也无可挑剔。

M. Meyyappan
Moffett Field, California
2004年1月

目 录

主编简介

编著者

译者序

序

第一章 碳纳米管的结构与性质	1
1.1 碳原子的成键	2
1.2 无缺陷碳纳米管	3
1.3 含缺陷碳纳米管	7
1.4 电子学性质	10
1.5 光学和光电子性质	13
1.6 力学和机电性质	16
1.7 磁性与电磁性质.....	20
1.8 化学和电化学性质.....	22
1.9 热学与热电性质	24
1.10 总结	25
第二章 碳纳米管的计算纳米技术	29
2.1 引言.....	29
2.2 计算纳米技术的多尺度模拟方法.....	31
2.3 结构和对称性.....	35
2.4 纳米力学和热学性质.....	37
2.5 碳纳米管的化学修饰、物理吸附和扩散.....	51
2.6 纳米电子学和传感器.....	58
2.7 总结与展望.....	65
第三章 碳纳米管的电弧法和激光烧蚀法制备	71
3.1 引言.....	71
3.2 多壁碳纳米管的电弧法制备.....	72
3.3 多壁碳纳米管的激光烧蚀法制备.....	82
3.4 单壁碳纳米管的电弧法制备.....	82
3.5 双壁碳纳米管的电弧法制备.....	91
3.6 单壁碳纳米管的激光烧蚀法制备	100
3.7 结论	105

第四章 碳纳米管的化学气相沉积与等离子体增强化学气相沉积生长	110
4.1 引言	110
4.2 生长设备	111
4.3 催化剂制备	115
4.4 生长结果	118
4.5 生长机理	123
4.6 建模与分析	125
4.7 挑战与未来的方向	126
第五章 碳纳米管研究中的表征技术	132
5.1 引言	132
5.2 电子显微术	132
5.3 原子力显微术和扫描隧道显微术	134
5.4 性质表征	138
5.5 电导测量	138
5.6 热电测量	139
5.7 拉曼光谱	141
5.8 X射线衍射	150
5.9 总结	152
第六章 碳纳米管在扫描探针显微术中的应用	155
6.1 引言	155
6.2 原子力显微镜的发展及扫描探针的作用	155
6.3 碳纳米管力学性能及其在扫描探针显微术中的应用	162
6.4 碳纳米管针尖的制备	164
6.5 碳纳米管针尖的应用	169
6.6 总结	180
第七章 碳纳米管在纳米电子学中的应用	183
7.1 载流子表征技术	183
7.2 掺杂方法	187
7.3 单壁碳纳米管场效应晶体管	188
7.4 金属-半导体单壁碳纳米管异质结	194
7.5 单壁碳纳米管 pn 结 Esaki 二极管	198
7.6 单壁碳纳米管基单电子隧穿器件	201
7.7 其他半导体性单壁碳纳米管器件	207
7.8 金属性单壁碳纳米管的输运特性	210
7.9 纳米场效应晶体管的总体评价	210

第八章 碳纳米管场发射器件	219
8.1 引言	219
8.2 碳纳米管场发射器件的构造和微结构	221
8.3 碳纳米管场发射器件的应用	225
8.4 总结	237
第九章 碳纳米管化学与物理传感器	239
9.1 引言	239
9.2 碳纳米管化学传感器	239
9.3 碳纳米管物理传感器和致动器	254
9.4 总结与展望	260
第十章 碳纳米管生物传感器	264
10.1 引言.....	264
10.2 碳纳米管生物传感器的制造.....	265
10.3 碳纳米管生物传感器的应用.....	270
10.4 总结与展望.....	280
第十一章 碳纳米管复合材料	283
11.1 引言.....	283
11.2 碳纳米管的优越性.....	285
11.3 聚合物纳米复合材料.....	290
11.4 碳纳米管-金属复合材料	297
11.5 陶瓷基复合材料.....	298
11.6 总结与展望.....	305
第十二章 碳纳米管的其他应用	309
12.1 集成电路制造领域的应用.....	309
12.2 催化剂载体与吸附剂.....	310
12.3 金属的填充/嵌入	310
12.4 膜与分离.....	311
索引	313
图版	

第一章 碳纳米管的结构与性质

Jie Han

NASA 埃姆斯纳米技术研究中心

自 1991 年 Iijima 发现碳纳米管 (CNTs) 以来^[1], 在诸多应用领域取得了巨大研究进展。举例如下。

■ 材料领域

- 化学与生物分离、纯化和催化。
- 储能, 如储氢、燃料电池和锂电池。
- 复合材料, 用于涂层、填充和结构材料。

■ 器件领域

- 探针、传感器和致动器, 用于分子水平的成像、传感与操纵。
- 晶体管、存储器、逻辑器件以及其他纳电子器件。
- 场发射器件, 用于 X 射线装置、平板显示器以及其他真空纳电子器件。

这些应用展示了诸多优点, 包括小尺寸、低功率、轻质以及高性能等, 将在后续章节中讨论。碳纳米管有如此广泛的用途和优点源于其特异的结构与性质, 列举如下。

■ 结构 (1.1~1.3 节)

• 成键: sp^2 杂化轨道, 碳原子通过面内 σ 键和面外 π 键形成六元环, 偶尔形成五元环和五元环组。

• 无缺陷碳纳米管: 由六边形网格构成的管状结构, 直径最小可达 0.4 nm。管状弯曲会导致 σ - π 再杂化或混合杂化。

• 含缺陷碳纳米管: 在六边形网格结构中偶尔混有五元环和七元环, 形成弯曲、分叉、环形、螺旋状或闭口碳纳米管。

■ 性质 (1.4~1.9 节)

• 电学性质: 沿管周方向的电子限域使得无缺陷的金属性或半导体性碳纳米管具有量子化电导, 而五元环和七元环的存在会产生定域电子态。

• 光学和光电子性质: 直接带隙和一维能带结构使其在波长 300~3000 nm 范围内是理想的光学材料。

• 力学和机电性质: σ - π 再杂化使得碳纳米管具有超过 1 TPa 的杨氏模量、超过 100 GPa 的拉伸强度、显著的电子学应变响应性以及金属-绝缘体转变现象。

- 磁学和电磁性质：环绕碳纳米管的电子轨道引发诸多有趣的现象，诸如量子振荡和金属-绝缘体转变等。
- 化学和电化学性质：碳纳米管的高比表面积和 σ - π 再杂化有助于分子吸附、掺杂以及电荷转移，从而可调制其电子学性质。
- 热学和热电性质：继承了石墨的特点，碳纳米管拥有最高的热导率，在低温下表现出量子效应。

1.1 碳原子的成键

为了理解碳纳米管的结构与性质，我们先来讨论一下碳原子的成键结构及其特性。碳原子拥有六个核外电子，其中两个电子填充在 $1s$ 轨道上。其余四个电子可填充在 sp^3 、 sp^2 或 sp 杂化轨道上，形成金刚石、石墨、碳纳米管或富勒烯等成键结构，如图 1.1 所示。

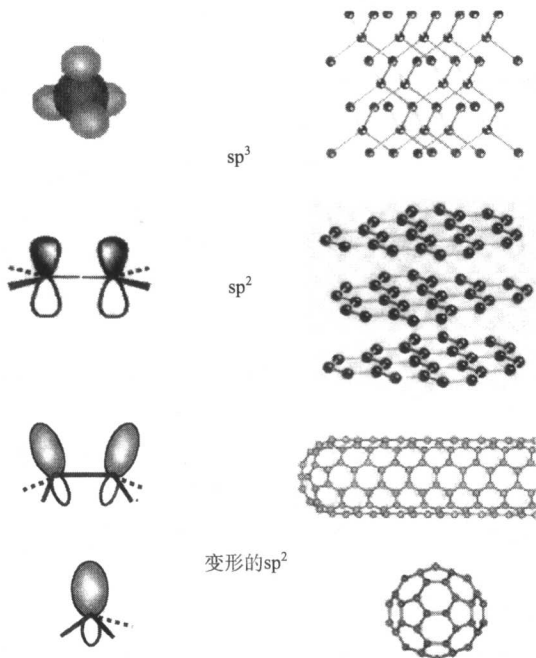


图 1.1 金刚石、石墨、碳纳米管和富勒烯的成键结构：当石墨片层卷曲形成碳纳米管时， sp^2 杂化轨道发生变形，导致 sp^2 趋向于 sp^3 的再杂化或者 σ - π 键混合。这种再杂化结构特点以及 π 电子限域结构赋予了碳纳米管特异的光、电、磁、热、化学和力学性质

在金刚石中^[2]，每个碳原子的四个价电子占据 sp^3 杂化轨道，形成四个等价的 σ 共价键，与另外四个碳原子沿四面体的四个顶角方向相连。这种三维网络结构使得金刚石成为已知的最硬材料。因为金刚石中的电子形成了 σ 共价键，没有离域 π 键，所以金刚石是电的绝缘体。金刚石中的电子紧紧束缚于碳原子间的化学键上。这些电子吸收紫外光而不吸收可见光或红外光，因此，纯金刚石看起来晶莹剔透。加之其高的折射率，因而大块金刚石单晶成为人们所喜爱的宝石。金刚石具有异常高的热导率。

在石墨中^[3]，每个碳原子的三个外层电子占据平面状 sp^2 杂化轨道，形成三个面内 σ 键，余下一条面外 π 轨道 (π 键)。这种成键方式导致形成一个平面六边形网格结构。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 0.34 nm。 sp^2 杂化轨道中 σ 键的键长 0.14 nm，键能 420 kcal^①/mol。而在 sp^3 构型中， σ 键的键长 0.15 nm，键能 360 kcal/mol。因此，石墨在面内方向上比金刚石更稳固。此外，由于面外 π 轨道 (π 电子) 分布在石墨烯平面的上下，因此，石墨具有更高的热导率和电导率。较弱的 π 键与光相互作用使石墨呈黑色。而石墨片层间弱的范德华作用使得石墨相当柔软，加之层与层之间易于相对滑移，使其成为理想的润滑材料。

碳纳米管可以看作是石墨片卷曲形成的空心圆柱体。碳纳米管中的成键主要是 sp^2 。不过，这种圆桶状弯曲会导致量子限域和 σ - π 再杂化，其中三个 σ 键稍微偏离平面，而离域的 π 轨道则更加偏向管的外侧。这使得碳纳米管比石墨具有更高的机械强度、更为优良的导电性和导热性以及更高的化学和生物活性。另外，在六方形网格结构中也允许五元环和七元环等拓扑缺陷的存在，形成闭口的、弯曲的、环形和螺旋状碳纳米管。由于 π 电子的再分布，此时电子将定域在五元环和七元环上。习惯上，如果碳纳米管中只存在六方形网格结构，称之为无缺陷碳纳米管；反之，如果存在五元环和七元环等拓扑缺陷或者其他化学和结构缺陷，称之为含缺陷碳纳米管。

富勒烯 (C_{60}) 由 20 个六元环和 12 个五元环构成^[4]。碳原子的成键也属于 sp^2 ，尽管由于高度弯曲使其同样带有 sp^3 的特征。富勒烯分子中的特殊键合结构赋予其许多新奇性质，如金属-绝缘体转变、异常的磁相关性、极为丰富的电子和光学能带结构与性质、化学功能化以及分子填充性质。正是由于这些特性，富勒烯已被广泛用于光、电、磁、化学、生物以及医学研究领域。

1.2 无缺陷碳纳米管

大量的研究工作涉及无缺陷碳纳米管，包括单壁碳纳米管 (SWNTs) 和多

① 1 cal = 4.1868 J。

壁碳纳米管 (MWNTs)。单壁碳纳米管是单层石墨片卷曲而成的空心圆柱体，而多壁碳纳米管是由一组同轴单壁碳纳米管构成。单壁碳纳米管发现于 1993 年^[5, 6]，比多壁碳纳米管晚两年^[1]。碳纳米管在透射电子显微镜 (TEM)、扫描电子显微镜 (SEM)、原子力显微镜 (AFM) 和扫描隧道显微镜 (STM) 中常常呈现直的或弹性弯曲结构，有单根的也有束状的^[7]。另外，电子衍射 (EDR)、X 射线衍射 (XRD)、拉曼光谱以及其他光谱手段也可用于碳纳米管的结构表征。这些表征技术将在第五章里详细讨论。图 1.2 给出了单壁碳纳米管的原子分辨 STM 图像以及单壁碳纳米管束和数根多壁碳纳米管的 TEM 图像。从 STM 图像中可以看到六方网格结构特征。

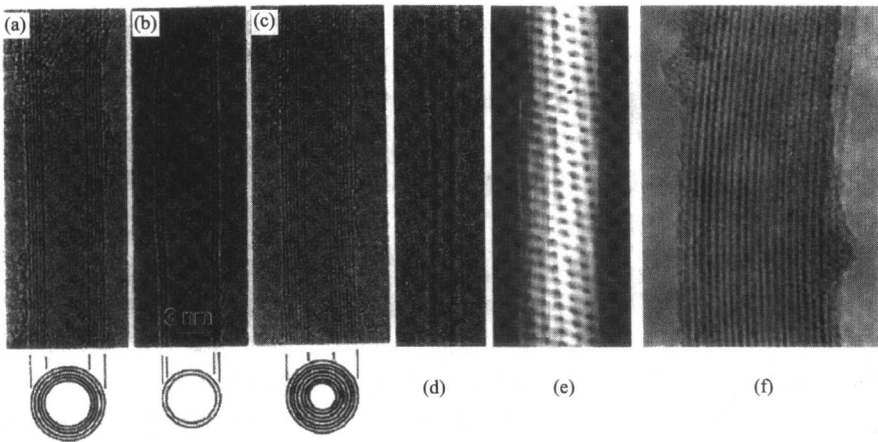


图 1.2 六方网格结构的完整碳纳米管。(a) ~ (c) 三根多壁碳纳米管 (MWNTs) 的 TEM 图像，由 Iijima 1991 年首次发现^[1]；(d) 单壁碳纳米管 (SWNT) 的 TEM 图像，由 Iijima 等 1993 年首次发现^[5, 6]；(e) 单壁碳纳米管的原子分辨 STM 图像；(f) 单壁碳纳米管束的 TEM 图像，由 Thess 等首次报道于 1996^[7] [图 1.2 (a)、(b) 经授权引自 S. Iijima, *Nature*, 1991, 354, 56；图 1.2 (d) 经授权引自 Iijima, Ichihashi, *Nature*, 1991, 363, 603；图 1.2 (f) 经授权引自 Thess et al., *Science*, 1996, 273, 483]

单壁碳纳米管可视为中空圆柱体，由单层石墨片卷曲而成。它可以用向量 C 进行唯一的描述。对应于石墨烯的单位向量 a_1 和 a_2 ，该向量由一组整数 (n, m) 表示 (图 1.3)^[8]

$$C = na_1 + ma_2 \tag{1.1}$$

因而，将石墨片卷曲至向量 C 的两个端点重合就得到单壁碳纳米管，称为 (n, m) 管，直径由下式给出

$$D = |C| / \pi = a(n^2 + nm + m^2)^{1/2} / \pi \tag{1.2}$$

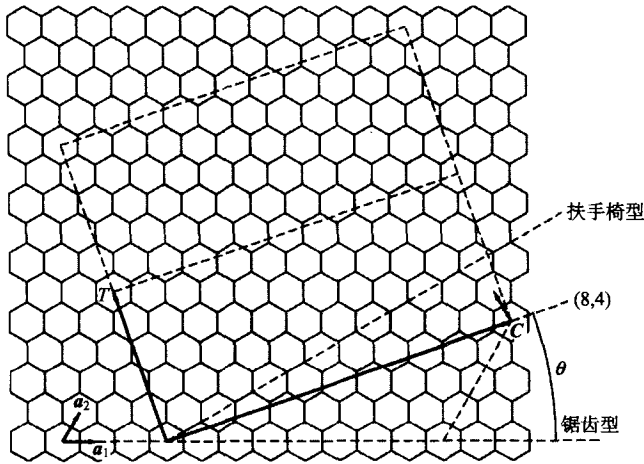


图 1.3 将石墨片沿手性向量 $C=na_1+ma_2$ 卷曲形成 (n, m) 管的过程示意图。其中, a_1 和 a_2 表示石墨晶格向量。碳纳米管也可以用直径 $|C|$ 描述, 这里手性角 θ 相对于锯齿轴 $\theta=0^\circ$ 取值。本图是 $(8, 4)$ 管的构筑情形

其中, $a = |a_1| = |a_2|$ 是石墨的晶格常数。通常, 当 $m=n$ 时, 称为扶手椅型管; 当 $m=0$ 时, 称为锯齿型管。其他则一般称为手性管, 手性角 θ 定义为向量 C 与向量 a_1 (锯齿方向) 的夹角

$$\theta = \tan^{-1}[3^{1/2}m/(m+2n)] \quad (1.3)$$

其中, θ 取值从 0 (对应于锯齿型管, $m=0$) 到 30° (对应于扶手椅型管, $m=n$)。习惯上约定 $n \geq m$ 。

形成单壁碳纳米管、管束以及多壁碳纳米管, 需要晶格常数和管间距信息。这两个参数因直径不同而异, 沿径向也有变化。大多数实验测量和理论计算表明, C—C 键的平均键长 $d_{CC}=0.142$ nm, 或者 $a = |a_1| = |a_2| = 0.246$ nm, 平均管间距 $d_{nn}=0.34$ nm^[8]。因此, 式 (1.1) ~ 式 (1.3) 可用于描述各种碳纳米管结构, 解释实验观测结果。图 1.4 给出了碳纳米管模型的几个实例。

现在我们来考虑碳纳米管的动力学或稳定性问题。由石墨片卷曲形成单壁碳纳米管所产生的应变能与 $1/D$ (按每根管计) 或 $1/D^2$ (按每个原子计) 成正比^[9]。文献[9~11]指出, 单壁碳纳米管的管径不能小于 0.4 nm 以克服应变能, 而最大管径约 3.0 nm 以维持管状结构不致坍塌。实验观测到的单壁碳纳米管的典型直径在 0.6~2 nm 之间, 尽管更小 (0.4 nm) 或更大 (3.0 nm) 的单壁碳纳米管也有报道^[12]。更粗的单壁碳纳米管倾向于坍塌, 除非有其他外力的支撑, 或者为近邻管所包裹, 譬如多壁碳纳米管。多壁碳纳米管的最内层直径可小至

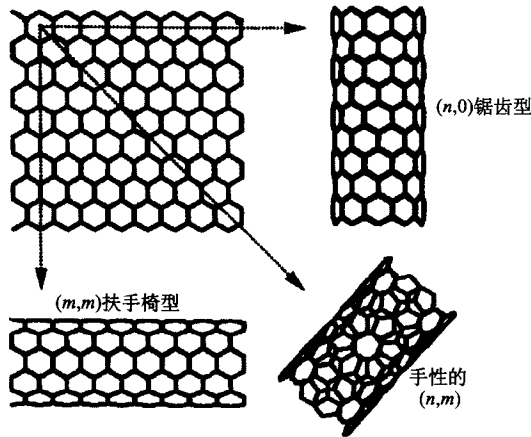


图 1.4 沿不同方向卷曲石墨片, 可以获得两种典型的碳纳米管 [锯齿形管 $(n, 0)$ 和扶手椅形管 (m, m)] 以及手性管 (n, m) ($n > m > 0$)。图中分别为 $(10, 0)$ 管、 $(6, 6)$ 管和 $(8, 4)$ 管

0.4 nm, 而最外层直径可达数百纳米。不过, 典型的多壁碳纳米管内径大于 2 nm, 外径小于 100 nm。单壁碳纳米管常常通过自组装形成束状结构, 其中范德华力将碳纳米管结合在一起, 形成三角形密堆积, 晶格常数 0.34 nm。

为了由简单的结构关系或实验可测的几何参量 (D, θ) 获取碳纳米管的手性信息 (n, m) , 人们对结构模型给予了特别的关注。如后续章节所述, 这是因为碳纳米管的重要性质都与手性有关。例如, 我们可以根据结构关系排除全锯齿型多壁碳纳米管的存在。由式 (1.2) 和 $a=0.246$ nm 可得, 任意两个同轴相邻锯齿型管 $(n, 0)$ 和 $(m, 0)$ 的间距为 $\Delta D/2 = (0.123/\pi)(n-m)$ 。显然, 无论整数 n 和 m 取什么值, 与形成多壁碳纳米管所要求的 0.34 nm 的管间距值都相差较远。然而, 多壁碳纳米管可以由全扶手椅型管 $(5m, 5m)$ 构成, 其中, $m=1, 2, 3, \dots$ 。全扶手椅型多壁碳纳米管的管间距为 $\Delta D/2 = (0.123/\pi)(3)^{1/2}(5) = 0.334$ nm, 非常接近 0.34 nm。实验观测到的多壁碳纳米管也可以用其他模型解释。例如, 也可以将多壁碳纳米管看成一个卷桶状的石墨片或螺旋石墨片, 或者卷桶结构与同轴套管的混合物^[13,14], 而不是同轴单壁碳纳米管。不过, 这些模型还没有被普遍接受。尽管如此, 它们仍可能代表某些实验观测到的碳纳米结构甚至包括已报道的多壁碳纳米管, 因为石墨的确呈现出多种多样的结构, 如石墨晶须和碳纤维等^[3]。

手性 (n, m) 的重要性在于它直接与碳纳米管的电子学性质相关。STM 可用于测量碳纳米管的几何参量 (D, θ), 进而求得 (n, m) 值。在后续章节里, 我们将看到 (n, m) 与碳纳米管的光、电、磁以及其他性质的相关性。