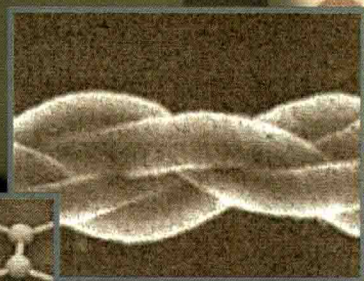
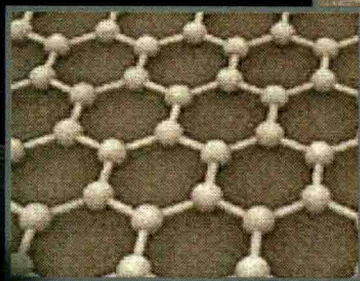
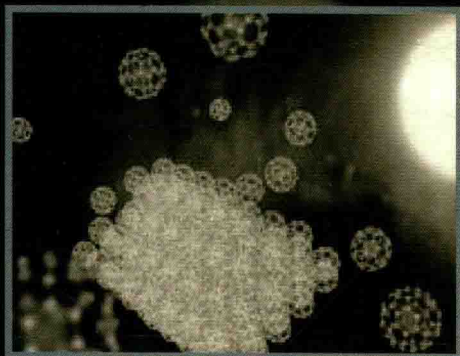


纳米碳及其表征

Nanocarbons & Their Characterization

杨序纲 吴琪琳 编著



化学工业出版社

纳米碳及其表征

Nanocarbons & Their Characterization

杨序纲 吴琪琳 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书首先简单介绍碳的各种同素异形体的分类、结构和性质。随后是本书的主要内容,阐述各类纳米碳,主要包括石墨烯、富勒烯、碳纳米管和碳量子点的结构、性质、表征、制备方法和应用。纳米碳的表征方法和相关技术是本书的重要内容,本书对每种纳米碳材料的结构和主要性能都详细阐述相应的表征方法,举以实例,为读者提供有效的研究建议。书中列出大量参考文献,可供读者作延伸阅读。

本书可供从事纳米碳和相关领域研究与产业工作的科技人员和高等院校师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

纳米碳及其表征/杨序纲, 吴琪琳编著. —北京: 化学工业出版社, 2016. 11

ISBN 978-7-122-26979-9

I. ①纳… II. ①杨…②吴… III. ①碳-材料科学
IV. ①TB321

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 094162 号

责任编辑: 赵卫娟

文字编辑: 孙凤英

责任校对: 王素芹

装帧设计: 王晓宇

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: 北京永鑫印刷有限责任公司

装订: 三河市胜利装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 19 $\frac{1}{4}$ 字数 353 千字 2016 年 11 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: 88.00 元

版权所有 违者必究

世界上 95% 以上的化合物是碳化合物，碳及其化合物的研究历来受到重视。自从 2004 年发现石墨烯以来，由于其优异的力学、电子学和物理学性质以及在广泛领域巨大的应用价值，对包括石墨烯、富勒烯、碳纳米管和碳量子点在内的纳米碳材料的研究和产业化掀起了一个新的高潮。科学家们正在努力探索这些具有纳米尺度的、能够单独存在的各种碳同素异形体的结构、性能和制备方法以及未来的应用领域，迄今方兴未艾，成为当前国内外对新材料研究的热点。各国都投入大量人力物力，研究成果丰硕，每天都有大量研究和评述论文散发表于各不同领域的学报上，亦有大量专利申报。编著者确信一本系统阐述纳米碳材料的结构、性质、制备和应用及表征方法，并包含重要参考文献索引的书籍，对从事这一领域工作的科技人员显然会有帮助。目前未见有同类书籍出版，编著者希望本书能填补这个空缺。本书对每种纳米碳材料的结构和主要性能都详细阐述相应的表征方法，举以实例，为读者提供有效的研究建议，也给出可供参考的相关文献。本书还详述适用于碳纳米材料表征的主要实验技术，包括在纳米碳研究中能发挥重要作用的、最新发展起来的多方法联用技术。

本书共分 6 章。第 1 章叙述碳同素异形体的分类，简要介绍石墨、金刚石、无定形碳和卡宾碳的基本结构和性质，纳米碳除了石墨烯、碳纳米管、碳量子点和富勒烯以外的其他构型。第 2 章涉及石墨烯，是本书的重点内容。石墨烯被认为是其他纳米碳的基本结构单元。本章阐述石墨烯的原子结构、基本物理性质和化学性质、主要制备方法以及石墨烯的潜在应用（着重于石墨烯复合材料领域的应用）。石墨烯的表征是本章的重要组成部分，涉及结构（原子结构、缺陷和有序、层数、边缘手性、功能化和元素分析等）和力学性质的表征。第 3 章是有关零维碳富勒烯的概况，主要介绍了 C_{60} 的发现、富勒烯的结构性能和表征，特别突出了富勒烯的球形结构的表征技术。第 4 章阐述一维碳纳米管的基本结构和性质、纳米管的制备和纯化以及纳米管的应用。在表征方面，除了结构表征外，用较大的篇幅阐述碳纳米管力学性能的表征。碳纳米管/聚合物复合材料是碳纳米管应用的重要方面，占据了本章较大的篇幅，着重于界面微观力学的分析。本章最后阐述了碳纳米管在传感器领域的应用。第 5 章涉及准零维碳量子点，除了基本结构和性质外，着重于在生物医学领域中的应用。表征方面更加侧重近期的先进技术，特别对纳米边缘原子结构、生物成像等进行了实例探讨。第 6 章叙述纳米碳研究的主要近代物理表征方法，着重适用于纳米碳的各种技术、实例，最后一节为多方法联用技术，是近年才得以快速发展

的表征技术，能获得单一方法无法测得的资料，特别适用于纳米碳的研究。本书第3章和第5章由吴琪琳撰写，其余各章由杨序纲完成。

本书内容力求新颖，取材着重于前沿研究和最新应用成果。各章节都列出大量参考文献，可供读者对相关课题作延伸阅读。

本书涉及的学科领域较为广泛，编著者学识有限，书中难免存在不当之处，编著者在此预先感谢来自读者的批评指正。

本书得到上海市教育委员会重点创新项目（14zz069）的支持。

本书编著过程中得到阎捷、卞昂、杨颖宇、王依民和张秀萍等老师的鼓励和支持，在此深表谢意。撰写过程中，研究生程朝歌、史燕妮及李敏等协助完成了文献检索整理及图表设计，在此也一并表示感谢。

编著者深切感谢化学工业出版社对本书得以出版给予的支持。

编著者

2016.6

| 目录 |

| CONTENTS |

第 1 章 碳的同素异形体	1
1.1 碳的同素异形体	1
1.2 纳米碳	5
参考文献	7
第 2 章 石墨烯	8
2.1 石墨烯的结构	8
2.2 石墨烯的性质	9
2.2.1 物理性质	9
2.2.2 化学性质	11
2.3 石墨烯的表征	12
2.3.1 拉曼光谱术	12
2.3.2 电子显微像、电子衍射花样和能量损失谱术	24
2.3.3 原子力显微术和扫描隧道显微术	29
2.3.4 光学显微术	35
2.3.5 元素分析	38
2.4 石墨烯的制备	41
2.4.1 剥离法	41
2.4.2 外延生长法	45
2.4.3 化学气相沉积法	48
2.4.4 氧化还原法	55
2.5 石墨烯的应用	58
2.5.1 石墨烯在复合材料中的应用	58
2.5.2 石墨烯在电子学和电学相关领域的应用	75
2.5.3 石墨烯在生物医学领域的应用	76
参考文献	77
第 3 章 富勒烯	84
3.1 概述	84

3.1.1	C ₆₀ 的意外发现	84
3.1.2	形状与几何	85
3.1.3	天然存在的富勒烯	86
3.2	富勒烯的结构及制备	87
3.2.1	结构与稳定性	87
3.2.2	富勒烯的分类	89
3.2.3	C ₆₀ 的制备方法	90
3.2.4	富勒烯的形成机理	92
3.3	富勒烯的性质	93
3.3.1	物理性质	93
3.3.2	化学性质	95
3.4	富勒烯及其衍生物的应用	96
3.4.1	医学方面的应用	96
3.4.2	光电材料应用	97
3.4.3	超导材料应用	98
3.4.4	电化学传感器	98
3.4.5	催化性能应用	99
3.5	富勒烯的表征	99
3.5.1	质谱分析	99
3.5.2	紫外-可见-近红外吸收光谱	101
3.5.3	红外光谱	102
3.5.4	拉曼光谱	103
3.5.5	X射线衍射法	104
3.5.6	¹³ C核磁共振谱	105
3.5.7	电子显微术和扫描隧道显微术	107
3.5.8	高能光谱技术	107
	参考文献	108

第4章 碳纳米管 113

4.1	概述	113
4.2	碳纳米管的基本结构	113
4.3	碳纳米管的基本性质	117
4.3.1	力学性质	117
4.3.2	电学性质	119
4.3.3	热学性质	120

4.3.4	光学性质	120
4.3.5	化学性质	120
4.3.6	碳纳米管的毒性问题	124
4.4	碳纳米管的表征	124
4.4.1	拉曼光谱术	124
4.4.2	碳纳米管形变的拉曼光谱行为	130
4.4.3	电子显微术	135
4.4.4	电子衍射术和中子衍射术	141
4.4.5	扫描探针显微术	143
4.5	碳纳米管的制备和纯化	146
4.5.1	碳纳米管的制备	146
4.5.2	碳纳米管的纯化	151
4.6	碳纳米管/聚合物复合材料及其界面行为	152
4.6.1	概述	152
4.6.2	纳米管的分散和复合材料的制备	153
4.6.3	碳纳米管/聚合物复合材料的界面行为	158
4.6.4	力学性质的测量	168
4.6.5	碳纳米管的取向	169
4.7	碳纳米管传感器	173
4.7.1	拉曼力学传感器	173
4.7.2	气体传感器	174
4.7.3	生物和物理传感器	174
4.8	碳纳米管针尖	175
4.9	碳纳米管的其他应用	177
	参考文献	177
第5章 碳量子点的制备、性质和应用		187
5.1	前言	187
5.2	碳量子点的制备方法	188
5.2.1	电弧放电法	188
5.2.2	激光剥离(刻蚀)法	189
5.2.3	电化学氧化法	190
5.2.4	化学氧化法	190
5.2.5	水热法	191
5.2.6	微波辅助法	192

5.2.7	溶液化学法	192
5.2.8	燃烧法	192
5.3	碳量子点的基本性质	193
5.3.1	结晶性质	193
5.3.2	光学性质	193
5.3.3	低毒性和生物相容性	197
5.4	碳量子点的化学修饰	197
5.4.1	表面钝化及发光调控	197
5.4.2	CQDs的功能化	198
5.5	碳量子的应用	199
5.5.1	生物领域	199
5.5.2	光催化应用	204
5.6	表征手段	204
5.6.1	常用方法	204
5.6.2	微观结构表征	205
5.6.3	化学结构表征	208
5.6.4	生物成像表征	209
	参考文献	211

第6章	表征技术	219
6.1	概述	219
6.2	高能电子流与试样物质的相互作用	221
6.3	透射电子显微术	222
6.3.1	概述	222
6.3.2	仪器和工作模式	223
6.3.3	图像衬度形成机制	227
6.3.4	像差校正术	233
6.3.5	断层成像术	234
6.3.6	选区电子衍射	235
6.3.7	试样制备技术	236
6.4	扫描电子显微术	238
6.4.1	概述	238
6.4.2	扫描电镜的成像原理和结构	239
6.4.3	SEM中检测的各种信号的性质	241
6.4.4	结构细节、分辨率和衬度	243

6.4.5	图像衬度机制	246
6.4.6	试样准备	249
6.5	拉曼光谱术	250
6.5.1	拉曼光谱术的适用范围	250
6.5.2	拉曼散射和拉曼光谱	251
6.5.3	仪器和主要技术	256
6.5.4	拉曼光谱的噪声及其减除	261
6.5.5	试样准备和安置	264
6.6	扫描探针显微术	265
6.6.1	概述	265
6.6.2	扫描隧道显微术	266
6.6.3	AFM 的主要功能	267
6.6.4	AFM 的成像原理和仪器学	269
6.6.5	AFM 的操作模式和成像模式	273
6.6.6	纳米碳的 AFM 表征实例	278
6.7	多方法联用术	279
6.7.1	概述	279
6.7.2	拉曼光谱术与 AFM 的联合	280
6.7.3	拉曼光谱术与 SEM 的联合	287
6.7.4	SEM-SCA 系统	288
6.7.5	拉曼光谱术与红外光谱术的联合	291
6.7.6	AFM/IR-ATR 系统	292
6.7.7	AFM 和 TEM 的联合应用	293
	参考文献	294

第 1 章

碳的同素异形体

1.1 碳的同素异形体

碳是人们最熟知的化学元素之一。自然界所有已知化合物中，95%以上是碳化合物。碳作为一种材料，既古老又新颖。炭和石墨在数千年前延续至今都得到广泛的应用，而新近发现的石墨烯、碳量子点和碳纳米管等纳米碳则受到近代科学技术界的极大关注，成为当前材料领域研究的热点。

碳元素是一种极不寻常的元素。碳的 $1s^2$ 、 $2s^2$ 和 $2p^2$ 电子学结构，使碳原子形成三种不同类型的键合：单键、双键和三键。碳原子键合的多样性来源于碳能够以三种不同方式杂化它的 $2s$ 和 $2p$ 原子轨道： sp^3 （形成单键，四面体型）、 sp^2 （形成双键，三角平面型）和 sp （形成三键，线型）。碳元素的各种不同同素异形体有着它们各自的电子学结构。

碳的同素异形体传统上可分为三类：金刚石、石墨和无定形碳。有争议的卡宾可另作一类，第四类。近代发现的则有多种类型的纳米碳，包括石墨烯（石墨的单层构体）、富勒烯、碳量子点（碳点）和碳纳米管等，可作为第五类，如图 1.1 所示。图中也表示出它们各自的电子学结构。实际上，由于原子间键合的多样性，纳米碳还有更多的形式^[1]。

金刚石是世界上已经发现的最硬的物质之一（Mols 硬度 10 级），是碳的热动力学稳定形式。金刚石是一种贵重的宝石，在工业上则是一种重要的磨料。金刚石通常具有立方结构结晶，除去天然的以外，人造金刚石已经实现了工业化生产。还有一种六角形结构的金刚石，硬度较低，天然的较少。在特定的条件下，

试读结束：需要全本请在线购买：www.ertongbook.com

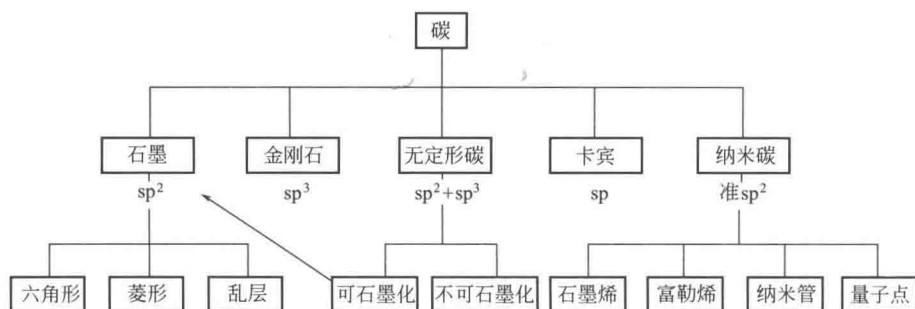


图 1.1 碳的同素异形体

这两种形式的金刚石可以相互转变。金刚石中每个 sp^3 杂化原子与四个其他碳原子共价键合，延伸到三维尺度成为一种阵列结构。在真空或惰性气体环境下，加热到 1500°C ，金刚石将转变为在较低压下热动力学稳定的同素异形体石墨。在温和环境条件下，这种转变缓慢得可以忽略。

图 1.2(a) 为金刚石的晶格结构。

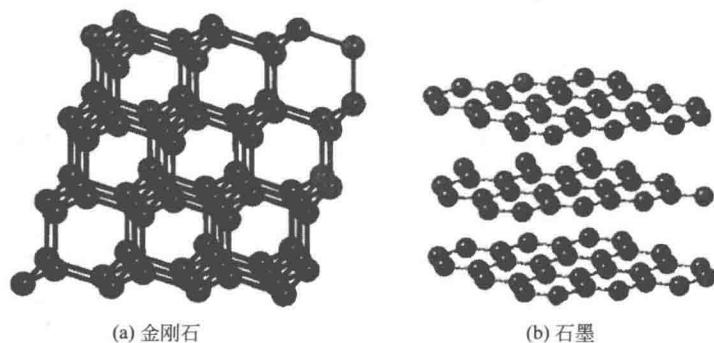


图 1.2 金刚石和石墨的晶格结构

理想情况下，石墨由很多层的 sp^2 杂化碳原子组成。在层内（石墨烯）每个碳原子键合另外三个碳原子形成平面的六角形结构。未杂化的 $2p_z$ 轨道形成 π 对称的非定域轨道。弱范德华力确保各层堆叠在一起，间隔为 3.354\AA ($1\text{\AA} = 0.1\text{nm}$ ，下同)。最普遍形式的六角形结构石墨以 ABAB 形式堆叠。ABCABC 堆叠则形成菱方石墨。石墨的强润滑性来源于其层状结构和层间的允许各层间相互滑移的范德华力。石墨在其结构的平面方向是优良的电和热导体，而在堆叠方向则是不良的电和热导体。室温下石墨在平面 (a) 方向和垂直 (c) 方向的电导率分别是 $\sigma_a = (2\sim 3) \times 10^4 \text{ S/cm}$ 和 $\sigma_c = 6 \text{ S/cm}$ 。热导率则分别为 $K_{a(\text{RT})} = 15\sim 20 \text{ W/(cm}\cdot\text{K)}$ 和 $K_{c(\text{RT})} = 0.05\sim 0.1 \text{ W/(cm}\cdot\text{K)}$ 。必须指出，这些数值强烈依赖于试样准备过程和温度。

相邻层的相对旋转将引起错位堆叠，这时，有规则的堆叠花样消失，层间间

距发生变化（稍稍变大），乱层石墨有着这种结构。一般情况下，单独使用高温并不能将它转变成石墨（但发生层间间距的减小）。裂解石墨是一种多晶人造石墨，由含碳气体在 2000°C 以上裂解而成。虽然在堆叠方向有序性佳，但其石墨烯平面则是或多或少随机取向的。退火处理会产生高度取向的裂解石墨（HOPG），其结晶体大小约为 $1\mu\text{m}$ 。

石墨的晶格结构显示在图 1.2(b) 中。

无定形碳既包含 sp^2 杂化碳原子，又包含相当比例的 sp^3 杂化碳原子。前者缺乏长程结晶，尤其是在堆叠方向，后者则常常与邻近层交联。无定形碳的总体结构由无定形区域和石墨区域所组成。无定形碳通常由有机聚合物或烃类化合物在低于 1500°C 下裂解制得。原材料的性质和制备工艺强烈影响产物的结构和经进一步热处理后的性质。有些无定形碳还包含相当量的氢，大都连接在碳颗粒的表面。无定形碳可分为可石墨化碳和不可石墨化碳。

可石墨化碳在加热温度从 1500°C 上升到 3000°C 过程中会连续地发展成石墨结构，这是因为有序的区域之间的交联程度很低，择优取向易于发生。用液态原料，例如石油沥青，制备的产物有较高的结晶度，或者至少易于石墨化（焦炭，人造石墨）。可石墨化碳又称“软碳”。从气相原料制备的产物在随后的热处理后可以有很高的三维有序程度（气相生成碳纤维，裂解石墨）。炭黑通常用乙炔、天然气或煤焦油馏分物制备，有高结晶度，在颗粒内混合有少量无定形区。

不可石墨化碳（例如炭和玻璃炭）又称“硬碳”，由固体原料，例如聚合物和树脂制备，有着高度无序的结构。这种碳的各种性质都是各向同性的，即使在高温（ $2500\sim 3000^{\circ}\text{C}$ ）下也不会出现明显的石墨结构的发展。这主要是因为它具有高交联程度的结构。

活性炭是经过化学或物理活性化处理的无定形碳（通常是硬碳），也称为“多孔碳”。活性化过程将会产生很大的比表面积（ $500\sim 3000\text{m}^2/\text{g}$ ），有时会产生显微疏松（出现微孔）。化学活性处理需在碳化前原料进给时加入某些化合物，例如 ZnCl_2 、 H_3PO_4 和 H_2SO_4 等，随后去除。这种处理工艺，由于环境污染，近来偏向于弃用。物理活性化是以气体（如一氧化碳）和水蒸气在温度 $700\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 范围对碳材料作处理。工业上活性炭的生产通常是对诸如煤、褐煤、木材和椰子壳等作碳化和活性化处理。活性炭的应用历史悠久，常用于水处理和气体分离，作为催化剂、催化剂载体、过滤器材料和退色剂等。由于它具有的高比表面积，在用于氢的物理吸附储存研究中已取得令人鼓舞的结果。

碳纤维和碳气凝胶也是重要的碳材料，它们也都由有机材料的裂解制得，制

备过程与无定形碳的制备相似。

卡宾 (carbyne) 是一种纯粹由 sp 杂化碳原子所组成, 具有线型链结构的碳材料。卡宾的分子链或者由交替的三键和单键, 或者由累积双键 (cumulated double bonds) 所构成, 它们都是高度活性和热不稳定的。由于其制备的困难和不稳定性, 卡宾仍然是一种学术上正在努力探索的物质。

拉曼光谱术是碳同素异形体的有效表征手段。各种碳同素异形体, 由于其原子结构和振动模式的差异, 常常有各自的拉曼特征峰, 可用于精确地鉴别试样为何种异形体。图 1.3 显示金刚石、石墨和无定形碳的典型拉曼光谱。图 1.3(a) 是单晶金刚石的拉曼光谱, 显示了位于 1332cm^{-1} 的具有指纹特性的拉曼特征峰。图 1.3(a) 中插入图为其原子结构模型和与该特征峰相应的原子振动方式。石墨单晶的拉曼光谱仅出现位于 1575cm^{-1} 的尖锐单峰 (G 峰), 其他石墨材料 (活性炭和炭黑等) 则还显现位于 1355cm^{-1} 的第二个拉曼峰 (D 峰), 如图 1.3(b) 所示。第二拉曼峰强度相对单晶峰强度的比值随试样无序化的增大而增大。图 1.3(b) 中插图与两个峰相对应的原子振动模型。图 1.3(c) 显示沉积于 Si 基片上碳膜的拉曼光谱, 呈现出宽而不对称的拉曼峰, 其形状取决于其原子结构中 sp^3 与 sp^2 的含量。

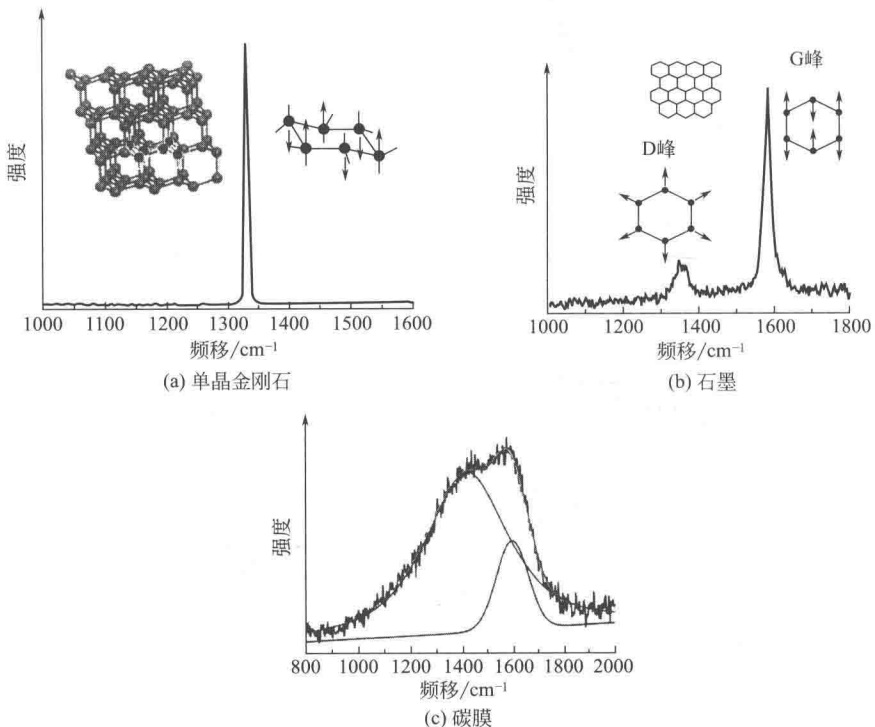


图 1.3 金刚石、石墨和无定形碳的典型拉曼光谱

1.2 纳米碳

纳米碳是指具有纳米尺度能够单独存在的各种碳同素异形体，包括石墨烯、富勒烯、碳量子点和碳纳米管以及大量其他形式，其中，石墨烯可视为构成其他异形体的基本构体，图 1.4 显示纳米碳的几种主要存在形式^[1]。前四者将占用本书的主要篇幅，其他重要形式有纳米锥（nanocone or nanohorn）（图 1.5）^[2]、竹样纳米管（bamboo nanotube）（图 1.6）^[3]、人字形纳米管（herringbone nanotube）（图 1.7）^[1]、螺旋形纳米管（helical nanotube）（图 1.8）^[4]、纳米钟或项链管（nanobell or necklace）（图 1.9）^[3]和纳米碳洋葱（carbon onion）（图 1.10）^[5]等，这些形式的纳米碳本书随后将不再涉及，有兴趣的读者可参阅相关文献。

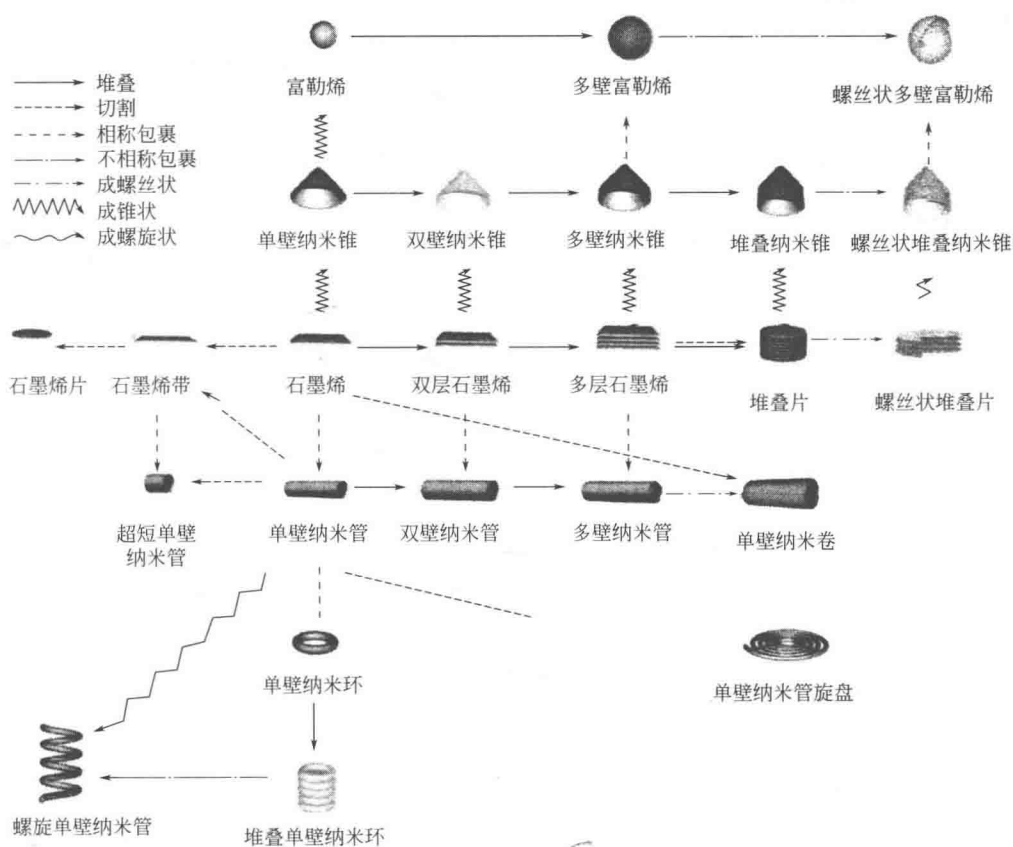


图 1.4 各种不同构型的纳米碳

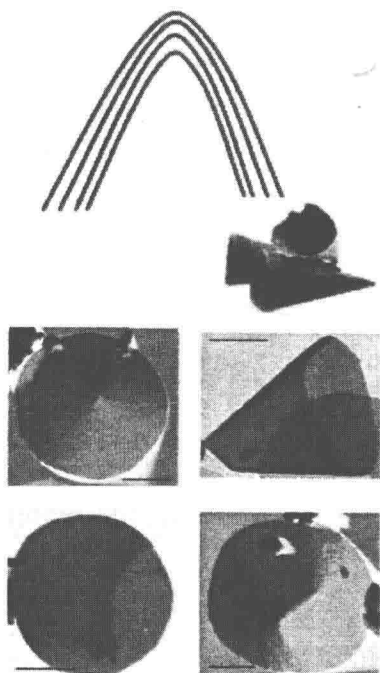
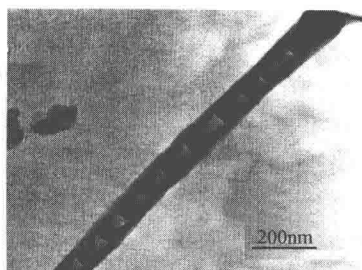
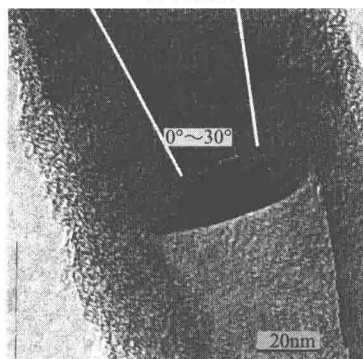


图 1.5 多壁纳米锥的构型示意图和显微镜

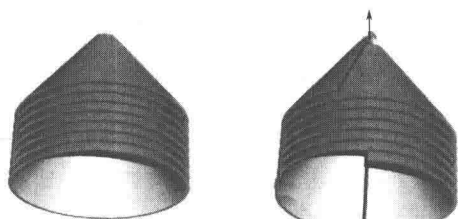


(a) 低倍数



(b) 高倍数

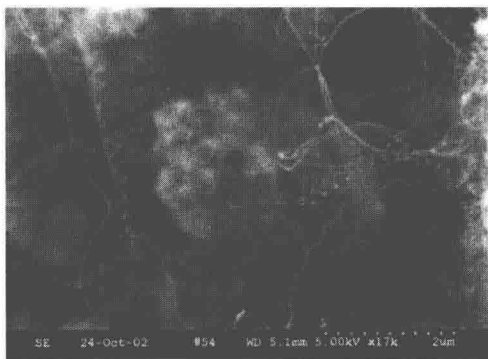
图 1.6 竹样纳米管的 TEM 图



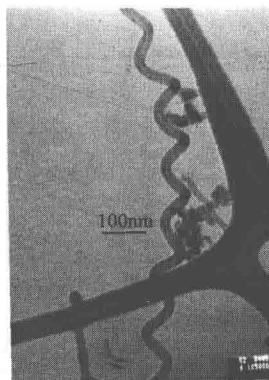
(a) 构型一

(b) 构型二

图 1.7 人字形纳米管构型示意图

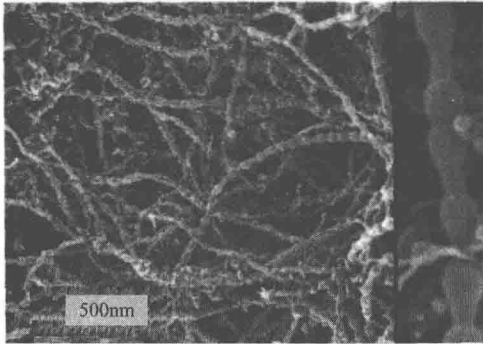


(a) SEM像

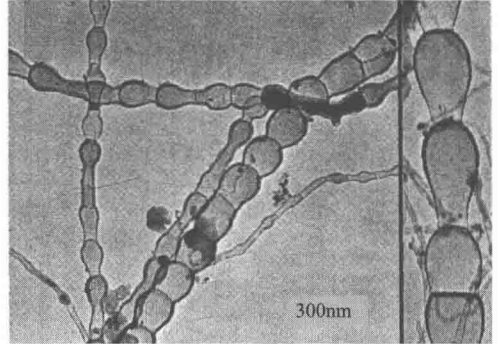


(b) TEM像

图 1.8 螺旋形纳米管

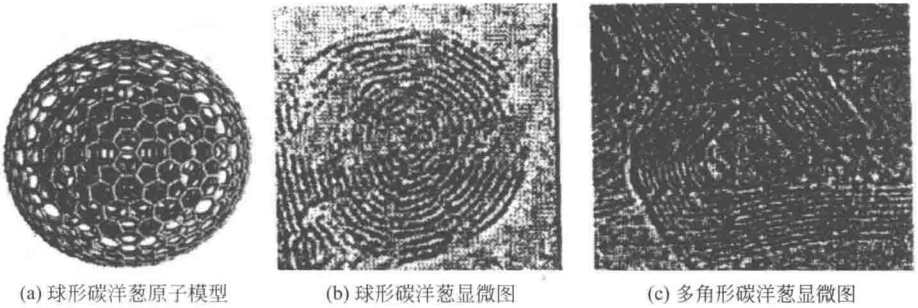


(a) SEM像



(b) TEM像

图 1.9 纳米钟



(a) 球形碳洋葱原子模型

(b) 球形碳洋葱显微图

(c) 多角形碳洋葱显微图

图 1.10 纳米碳洋葱

参考文献

- [1] Tagmatarchis N. Advances in carbon nanomaterials: science and application. Singapore; Pan Stanford, 2012.
- [2] Terrones H. Curved graphite and its mathematical transformations. *J Math Chem*, 1994, 15: 143.
- [3] Okuno H, Grivei E, Fabry F, Gruenberger T M, et al. Synthesis of carbon nanotubes and nano-necklaces by thermal plasma process. *Carbon*, 2004, 42: 2543.
- [4] Xie J, Mukhopadhyay K, Yadav J, Varadan V K. Catalytic chemical vapor deposition synthesis and electron microscopy observation of coiled carbon nanotubes. *Smart Mater Struct*, 2003, 12: 744.
- [5] Iijima J. The 60-carbon cluster has been revealed! *J Phys Chem*, 1987, 91: 3466.