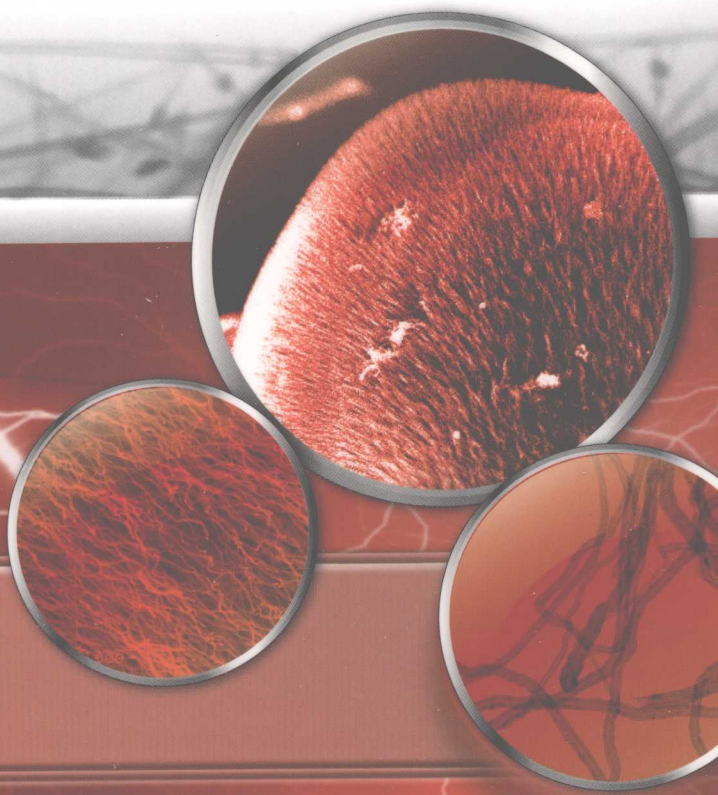


Synthesis of Carbon Nautubes
through Microwave Plasma

王升高 汪建华 等编著

纳米碳管的制备

——微波等离子体的应用

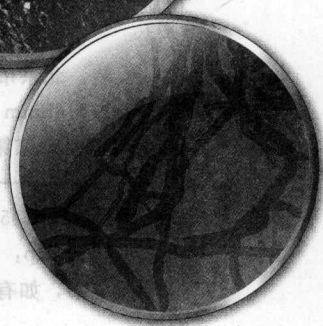
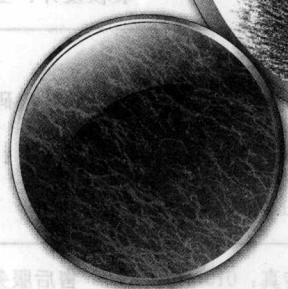
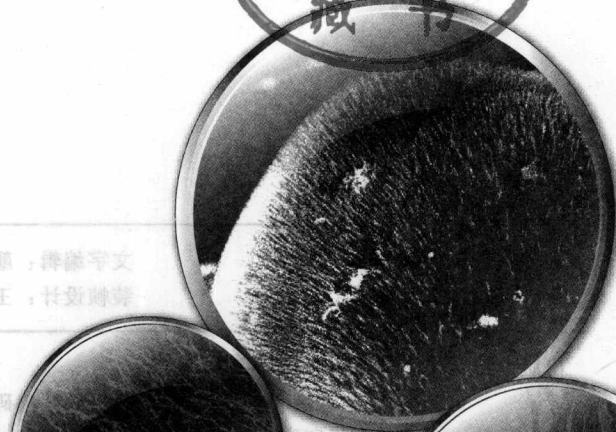


化学工业出版社

Synthesis of Carbon Nanotubes through Microwave Plasma

王升高 汪建华 等编著

纳米碳管的制备 ——微波等离子体的应用



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

纳米碳管的制备——微波等离子体的应用/王升高, 汪建华等编著.
北京: 化学工业出版社, 2008. 2

ISBN 978-7-122-01974-5

I: 纳… II. ①王…②汪… III. 碳-纳米材料-制备 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 010080 号

责任编辑: 曾照华

文字编辑: 颜克俭

责任校对: 战河红

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 装: 北京市彩桥印刷有限责任公司

850mm×1168mm 1/32 印张 9 字数 143 千字

2008 年 4 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: 32.00 元

版权所有 违者必究

前 言

碳元素是自然界最普遍的元素之一。长期以来,人们一直认为自然界中碳只以金刚石、无定形碳和石墨这三种同素异形体存在。1991年多壁纳米碳管的发现,立即得到世界物理界、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 C_{60} 后对富勒烯的又一次研究热潮。纳米碳管以其独特的物理化学性能,如独特的金属或半导体导电性、极高的机械强度、良好的储氢能力与吸附能力和较强的微波吸收能力,作为新型准一维功能材料而日益受到人们的重视,许多科技工作者对纳米碳管的制备、结构、性能及应用开展了系统研究。

纳米碳管的制备方法主要有电弧法、激光蒸发法以及化学气相沉积法等。电弧法和激光蒸发法的制备温度很高,不能用于纳米碳管的集成研究。化学气相沉积法中的微波等离子体化学气相沉积法则非常适于高质量膜材料的制备研究,该等离子体通过微波放电而产生,具有等离子体纯净、密度及电离度高、存在大量的长寿命基团、反应物基团活性高等优点。因而微波等离子体化学气相沉积法已成为纳米碳管低温制备的一种主要方法。

纳米碳管被发现 10 余年来，国内外出版了多种关于纳米碳管的专著。我国科技人员在深入、系统研究的基础上，也先后出版了“碳纳米管”、“纳米碳管——制备、结构、物性及应用”等专著，均详细论述了纳米碳管的制备技术及物性研究，但都很少涉及微波等离子体化学气相沉积法在纳米碳管低温制备方面的应用，因此我们决定编著《纳米碳管的制备——微波等离子体的应用》一书。

本书从微波等离子体化学气相沉积法的基本特点出发，主要论述纳米碳管低温制备工艺、定向纳米碳管制备、纳米碳管电极低温集成以及纳米碳管电极的电化学检测性能等，为纳米碳管低温集成与应用等方面的研究提供参考与借鉴。

本书由王升高执笔、汪建华指导并审稿。参与编写整理的人员还有：李艳琼、程莉莉、王涛、王传新、马志斌、满卫东等。在本书的撰写过程中，得到了武汉工程大学湖北省等离子体化学与新材料重点实验室、绿色化工过程省部共建教育部重点实验室以及研究生处的大力支持，编者对此表示感谢。

本书的主要内容是编著者几年来的研究成果，这些研究成果是在国家自然科学基金、国家教育部科学研究重点项目、湖北省科技厅杰出青年基金、湖北省教育厅创新团队项目及重大科学研究项目、武汉市科技局青年科技晨光计划及科技攻关项目、武汉理工大学博士后基金的支持下获得的，在此表示感谢。在研究过程中我们得到了武汉理

工大学硅酸盐材料工程教育部重点实验室赵修建教授的精心指导和支持。在此表示诚挚的谢意。

在本书的撰写过程中，我们参考了国内外相关文献资料，每章均列出了参考文献，在此向原著者及出版机构表示衷心的感谢。

纳米碳管的研究日新月异，新的成果不断涌现，且由于编者的水平有限，书中难免存在疏漏甚至不当之处，恳请专家和读者批评指正。

编者

2008 年 1 月于武汉工程大学

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 碳的家族	1
1.2 纳米碳管的结构	4
1.3 纳米碳管的性能	10
1.3.1 电学性能	10
1.3.2 热学性能	12
1.3.3 力学性能	12
1.3.4 化学性能	13
1.3.5 场发射性能	13
1.4 纳米碳管的研究进展	16
1.5 纳米碳管的应用前景	18
1.5.1 纳米碳管在电子材料方面的应用	19
1.5.2 纳米碳管在复合材料方面的应用	21
1.5.3 纳米碳管在化学传感器方面的应用	22
1.5.4 纳米碳管在储能方面的应用	23
1.5.5 纳米碳管在介孔体系方面的应用	25
1.5.6 其他用途	26
1.6 纳米碳管的制备方法	27

1.6.1 电弧法	28
1.6.2 激光蒸发法	29
1.6.3 化学气相沉积法	30
1.7 纳米碳管的发展方向	34
参考文献	35

第2章 微波等离子体化学气相沉积装置及

实验方法	47
2.1 微波等离子体装置及原理简介	47
2.1.1 微波等离子体的产生与性质	48
2.1.2 微波等离子体装置的工作原理	49
2.2 催化剂的制备及负载	54
2.3 纳米碳管的合成	55
2.4 催化剂及纳米碳管的表征方法	56
2.4.1 扫描电子显微镜	56
2.4.2 透射电子显微镜	56
2.4.3 激光拉曼谱分析	57
2.4.4 X射线衍射分析	59
2.4.5 热重分析	59
2.4.6 X射线光电子能谱	59
参考文献	60

第3章 微波等离子体化学气相沉积纳米碳管

的工艺研究	63
-------------	----

3.1	催化剂催化合成纳米碳管的机理	63
3.2	微波等离子体化学气相沉积法低温合成纳米 碳管的生长模式分析	66
3.3	催化剂载体的初步选定	72
3.3.1	负载在各种载体上钴催化剂的制备	73
3.3.2	催化剂的预处理及纳米碳管的合成	74
3.3.3	不同载体负载的钴催化剂催化能力的比较 与分析	74
3.4	合成温度对合成产物的影响	83
3.5	催化剂种类对纳米碳管合成的影响	87
3.6	低温条件下高纯度纳米碳管的合成	90
3.6.1	甲烷流速对纳米碳管纯度的影响	91
3.6.2	氧的选择性刻蚀作用对纳米碳管纯度的 影响	92
3.6.3	阶段性选择性刻蚀对纳米碳管纯度的 影响	97
3.7	纳米碳管纳米金属碳化物复合粉体的制备	100
3.7.1	纳米碳管纳米碳化钛复合粉体的制备	101
3.7.2	纳米碳管/碳化钨复合粉体的合成	104
3.8	本章小结	106
	参考文献	107

第4章 定向纳米碳管的低温制备

4.1	定向纳米碳管在制备场发射器方面的重要 意义	113
-----	--------------------------------	-----

4.2	定向纳米碳管的制备历程和方法	115
4.2.1	切片法	116
4.2.2	过滤移植法	116
4.2.3	化学气相沉积法	117
4.2.4	当前合成定向纳米碳管的研究方向	120
4.3	金属平面表面上定向纳米碳管的低温合成	122
4.3.1	催化剂的负载	122
4.3.2	定向纳米碳管的合成	123
4.3.3	催化剂膜的预处理对合成产物的影响	123
4.3.4	腔体内压力对纳米碳管生长的影响	130
4.4	微波等离子体化学气相沉积法低温合成定向 纳米碳管的机理分析	136
4.4.1	催化剂的分布密度对纳米碳管定向生长的 影响	137
4.4.2	等离子体作用对纳米碳管定向生长的 影响	141
4.4.3	射频偏压作用下纳米碳管的定向生长	149
4.5	硅片及玻璃上定向生长的纳米碳管	151
4.5.1	催化剂的负载	151
4.5.2	定向纳米碳管的合成及形貌观察	151
4.6	非平面表面上定向纳米碳管的生长	153
4.6.1	铁环内表面定向纳米碳管的合成	154
4.6.2	铁尖端上定向纳米碳管的合成	156
4.7	纳米碳材料的场发射性能	158
4.8	本章小结	164

参考文献	166
------------	-----

第 5 章 直纳米碳管的低温制备 175

5.1 准一维碳材料与催化剂之间的关系	176
5.1.1 形态各异的准一维碳材料	176
5.1.2 碳纤维材料与催化剂形状之间的关系	178
5.2 直纳米碳管膜的低温合成	188
5.2.1 催化剂的负载及纳米碳管的合成	189
5.2.2 直纳米碳管膜的结构分析	190
5.3 本章小结	194
参考文献	194

第 6 章 纳米碳管电极的集成与等离子体活化 199

6.1 纳米碳管电极的集成	199
6.1.1 集成纳米碳管电极在电化学检测方面的 意义与现状	199
6.1.2 钨丝尖端纳米碳管电极的集成	209
6.1.3 玻璃基片上纳米碳管电极的集成	216
6.2 纳米碳管电极的等离子体活化	222
6.2.1 纳米碳管等离子体活化的意义	222
6.2.2 纳米碳管等离子体活化及结果分析	224
6.3 本章小结	230
参考文献	231

第 7 章 纳米碳管电极的电化学检测性能研究 239

7.1	纳米碳管电极对水溶液中铜离子的检测	239
7.1.1	钨丝尖端生长的纳米碳管电极对铜离子的检测	239
7.1.2	玻璃基片上纳米碳管电极的电化学检测性能分析	248
7.2	纳米碳管电极对水溶液中酚类物质的检测	252
7.2.1	集成纳米碳管电极对邻苯二酚的电化学检测	254
7.2.2	邻苯二酚和对苯二酚的同时检测	261
7.2.3	邻苯二酚的电极过程动力学分析	262
7.3	本章小结	267
	参考文献	269

第1章

绪 论

1.1 碳的家族

碳元素是自然界最普遍的元素之一。长期以来人们一直认为自然界中碳只以金刚石、无定形碳和石墨这三种同素异形体存在。在 1985 年及之后的一段时间内，以 C_{60} 为代表的富勒烯家族 (C_{60} 、 C_{70} 、 C_{76} 、 C_{78} 、 C_{82} 、 C_{84}) 的被发现标志着人们对碳的研究又进入了一个新的时代。1991 年日本的 Iijima 利用真空电弧蒸发石墨电极，通过对其产物进行高分辨透射电镜 (HRTEM) 研究，发现了具有纳米尺寸的碳的多层管状物——多壁纳米碳管，立即得到世界物理界、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 C_{60} 后对富勒烯的又一次

研究热潮。曾经因发现 C_{60} 而获得诺贝尔奖的美国科学家 A. Zettl 说：“If I were to write down all the different applications, I'd have a sheet with fullerene applications and a book for nanotubes. There's orders-of-magnitude difference in the potential.” 纳米碳管以其独特的物理化学性能，如独特的金属或半导体导电性，极高的机械强度，良好的储氢能力、吸附能力和较强的微波吸收能力，作为新型准一维功能材料而日益受到人们的重视。

对生物学家来说，生命是从很小的化学物质开始的，如氨基酸、糖类、乙酸、甘油等。在这些物质中碳是其中最重要的一种元素，自然界的丰富多彩离不开碳元素与其他元素一起构成的无以计数的化合物。同样地，单质碳也以其特有的成键轨道，形成了丰富多彩的碳的家族，包括以晶体形式存在的金刚石、石墨、富勒烯、纳米碳管以及无定形碳。无定形碳实质上也可以看成是由很小的石墨微晶构成的。

金刚石是由碳 sp^3 杂化的四面体结构单元在空间排列而成的，每个碳原子与 4 个碳原子连接，其结构相当于原来相互重叠的 2 个碳原子面心立方格子沿体对角线互相平行错开到体对角线的 $1/4$ 处而形成的一种复式晶格。

石墨是由六角碳环所构成的石墨片堆垛而成，在石墨片中每个碳原子通过 sp^2 杂化而与另外 3 个碳原

子相连。每层石墨片上的一半碳原子垂直于石墨片的投影位于相邻石墨片六角碳环的中心，而另一半碳原子的投影则与相邻石墨片上碳原子重叠。因此石墨可以看成是由六角碳环所构成的石墨片通过 ABABAB… 或 ABCABC… 形式堆垛而成，层与层之间通过范德瓦耳斯力连接。

富勒烯是由碳原子通过 sp^2 杂化与另外 3 个碳原子相连而构成的笼形结构。在构成富勒烯时，五边形碳环进入到六角碳环中形成封闭结构。而纳米碳管属于富勒烯系，结构完整的单壁纳米碳管可以看成是拉长了的富勒烯，如图 1.1 所示。

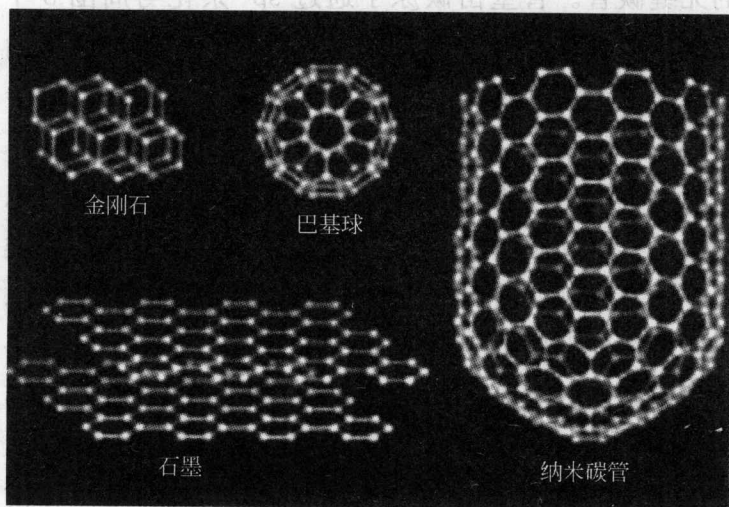


图 1.1 金刚石、 C_{60} 、石墨片以及纳米碳管结构示意图

在上述的四种单质碳晶体中，石墨和金刚石早为人知，但富勒烯直到 1985 年才被人发现，由此掀起了人们对碳的如火如荼的研究热潮，并直接导致了纳米碳管的被发现，从而揭开了人类对纳米碳管研究的序幕。

1.2 纳米碳管的结构

纳米碳管又称巴基管 (buckytube)。它可以被想象成是由石墨的碳原子层卷曲成圆柱状的径向尺寸很小的无缝碳管。管壁由碳原子通过 sp^2 杂化与周围 3 个碳原子完全键合而成的碳六边形环构成。其平面六角晶胞边长为 $2.46\text{\AA}$ ，最短的 C-C 键长为 $1.42\text{\AA}$ ($1\text{\AA}=0.1\text{nm}=10^{-10}\text{m}$)，接近原子的堆垛距离 $1.39\text{\AA}$ 。

根据构成纳米碳管石墨片的层数，纳米碳管可以分为两类 (如图 1.2)。第一类为多壁纳米碳管。它类似于石墨纤维，但比石墨纤维具有更高的结构完整性。在由石墨片卷曲成无缝的纳米碳管时，由于受到严格的几何条件的限制，多壁纳米碳管的层与层之间距离约为 0.347nm ，稍大于单晶石墨的层间距 0.335nm ，且层与层之间的排列是无序的，不再具有石墨严格的 ABAB 堆垛结构。一般认为多壁纳米碳管是由多个同

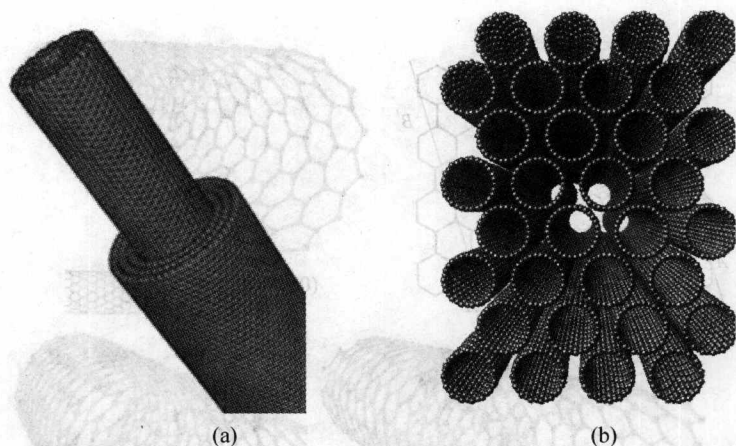


图 1.2 多壁纳米碳管 (a) 和单壁纳米碳管 (b) 示意图

心的圆柱面围成的一种中空结构，而 X. F. Zhang 等人通过理论分析认为多壁纳米碳管具有六角形的断面结构而不是圆形结构。另外 S. Amelinckx 等则通过实验发现有部分纳米碳管呈卷曲 (scroll) 结构。另一类纳米碳管为单壁纳米碳管，其结构接近于理想的富勒烯，在两端之间由单层圆柱面封闭。

在由石墨片卷曲成为纳米碳管的过程中，卷曲方式不同，则所得到的纳米碳管的结构不同。在由图 1.3 所示的碳原子条形带卷曲形成纳米碳管的过程中，平行直线 AB 和 $A'B'$ 为石墨片的两边，当将其卷曲为圆柱面时， AB 与 $A'B'$ 完全重合。如果石墨片上的 A 和 A' 以及 B 和 B' 的结晶学位置完全相同时，