



清华大学学术专著

---

# 碳纳米管宏观体

---

韦进全 张先锋 王昆林 著

---

Wei Jinquan Zhang Xianfeng Wang Kunlin



清华大学出版社

清华大学学术专著

---

# 碳纳米管宏观体

---

韦进全 张先锋 王昆林 著

---

Wei Jinquan Zhang Xianfeng Wang Kunlin

清华大学出版社  
北京

## 内 容 简 介

本书主要根据作者所在的研究小组在研究各种碳纳米管宏观体的制备、性能以及应用的结果进行充分总结的基础上撰写,较为系统地介绍了各种碳纳米管宏观体的制取工艺、检测和表征、生长机制,以及相关的特性和潜在应用。碳纳米管宏观体包括长度为10~40 cm的单壁碳纳米管长丝、单壁碳纳米管薄膜、双壁碳纳米管薄膜、定向排列的多壁碳纳米管阵列,以及经过一定后处理工艺而得到的碳纳米管条带和压制体。在总结制备优质单壁、多壁碳纳米管宏观体的工艺基础上,分别对单壁、双壁以及多壁碳纳米管宏观体在电学、光学、力学、复合材料、场发射和储能特性进行研究,开发其潜在的应用。专著最后综述了碳纳米管宏观体的国内外研究现状和进展,对碳纳米管宏观体的潜在应用进行了展望。

本书适合于从事纳米科技的专业人员、研究生以及具有一定材料基础知识的研究人员,也适合于对碳纳米管感兴趣的非专业读者。

本书研究项目系国家自然科学基金资助项目。

版权所有,翻印必究。举报电话:010-62782989 13501256678 13801310933

### 图书在版编目(CIP)数据

碳纳米管宏观体/韦进全,张先锋,王昆林著. —北京:清华大学出版社,2006.5  
ISBN 7-302-12838-3

I. 碳… II. ①韦… ②张… ③王… III. 碳—纳米材料—研究 IV. TB383

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第033476号

出版者:清华大学出版社 地 址:北京清华大学学研大厦  
<http://www.tup.com.cn> 邮 编:100084  
社总机:010-62770175 客户服务:010-62776969

责任编辑:宋成斌

印刷者:清华大学印刷厂

装订者:三河市春园印刷有限公司

发行者:新华书店总店北京发行所

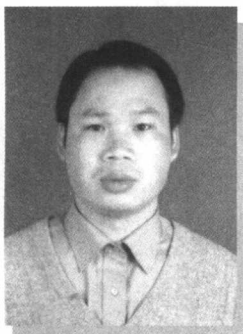
开 本:175×245 印张:19 字数:415千字

版 次:2006年5月第1版 2006年5月第1次印刷

书 号:ISBN 7-302-12838-3/TG·21

印 数:1~2500

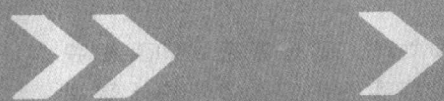
定 价:68.00元



## 作者简介

韦进全，广西象州人。1999年1月师从吴德海教授，开始单壁、双壁碳纳米管的合成、表征、性能和应用等研究。2004年7月在清华大学获工学博士学位。迄今已发表学术论文20余篇，申请了8项国家发明专利。





# 序 言

## Preface

人

类即将进入智能社会。构成智能社会的四大支柱是材料科学技术、电子科学技术、生物科学技术和能源科学技术。此外,纳米科学技术将在 21 世纪对人类的文明和社会的进步发挥巨大作用。正如前美国总统科学顾问 Gibbons 博士指出,纳米科学是决定 21 世纪经济发展的五大科学技术之一。

1996 年的诺贝尔化学奖授予了发现 C60 的两位美国科学家 Smalley 和 Curl 以及一位英国科学家 Kroto。1991 年日本人 Iijima 在高分辨透射电子显微镜下发现了碳纳米管,它是被拉长了的 C60。由于碳纳米管的性能优异,自此,碳纳米管就构成全球研究碳材料的重要研究课题。1997 年,单壁碳纳米管的研究成果与“克隆羊”和“火星探路者”一起,分别被评为当年的世界十大科学成就之一。

碳纳米管的强度是钢的 100 倍,而它的密度仅是钢的  $1/6$ 。碳纳米管的长度与直径比值达  $10^4$ ,1 g 质量的单壁碳纳米管彼此相连接后,总长度达 450000 km,可绕地球 10 周,超过了地球与月球间的距离。1 g 单壁碳纳米管的总表面积可达 8000  $m^2$ ,它在催化剂、储能、环保等领域将有重要应用。碳纳米管在特定的波长上可以发光,具有冷光行为,可以用作节能的电光源。另外,碳纳米管的电子传输行为可根据其手性调控,它可以是导体,或是半导体,因

## II 碳纳米管宏观体

---

而在电子器件方面将有广泛的应用前景。

通常,碳纳米管宏观上为粉末状或团絮状,微观上则是管束之间互相缠绕,因而很难发挥其自身优异特性。目前的理论和实验研究大多集中于微观尺度微米级的碳纳米管,而其宏观特性的研究很少,但是在许多重要应用的场合中,需要超长、连续的单壁或双壁碳纳米管长丝和厘米级面积的定向碳纳米管膜,才能充分发挥碳纳米管独特的力学、电学、热学等性能。例如,超长的连续一维碳纳米管可以用做高强度、高导电能力的纳米导线,或者具有优异性能的电化学微传感器等。因此,利用自组装方式直接合成连续碳纳米管宏观体就成了当前迫切需要研究解决的基本问题。碳纳米管宏观体是指至少在一维尺度为厘米量级以上,可对其进行宏观操控,同时保持微米级长度碳纳米管优异特性的碳纳米管集合体。

本书的主要内容取自吴德海教授领导的课题组在碳纳米管宏观体领域的研究成果,同时,也兼容了国内外在此领域的相关内容。本书从碳纳米管宏观体的制取、工艺参数的优化、制取态碳纳米管的后处理、碳纳米管宏观体的表征、基本性能(力学、电学、光学、热学等)以及潜在的应用等方面进行了较为系统的阐述。作者在书写过程中,力求能反映国际上在此领域的最新研究成果。

全书由10章组成。第1章和第10章由王昆林教授编写,第2~5章由韦进全博士撰写,第6~9章由张先锋博士撰写。

由于作者写作水平所限,难免会有不当之处;且由于碳纳米管的研究日新月异,此书个别内容会有与目前情况不尽相符之处;均请读者批评指正。

韦进全

2006年1月

原书缺页

原书缺页



4.1.2	电弧法 .....	93
4.1.3	化学气相沉积法 .....	94
4.2	双壁碳纳米管宏观体的合成工艺 .....	96
4.2.1	双壁碳纳米管宏观体合成工艺参数 .....	97
4.2.2	催化剂浓度的影响 .....	99
4.2.3	溶液进给速率的影响 .....	102
4.2.4	反应温度的影响 .....	104
4.3	双壁碳纳米管宏观体的后处理工艺 .....	106
4.4	双壁碳纳米管的表征 .....	109
4.4.1	电镜表征 .....	109
4.4.2	喇曼光谱表征 .....	112
4.4.3	XPS 表征 .....	114
4.5	双壁碳纳米管宏观体的生长机制 .....	115
	参考文献 .....	118
<b>第 5 章</b>	<b>双壁碳纳米管宏观体的性能 .....</b>	<b>121</b>
5.1	双壁碳纳米管性能的研究 .....	121
5.2	双壁碳纳米管的宏观体的光学特性 .....	124
5.2.1	喇曼光谱 .....	124
5.2.2	双壁碳纳米管的共振喇曼光谱 .....	128
5.2.3	双壁碳纳米管的变温喇曼光谱 .....	132
5.2.4	紫外-可见吸收光谱 .....	136
5.2.5	双壁碳纳米管长丝的偏振光谱 .....	137
5.3	双壁碳纳米管宏观体的电致发光 .....	138
5.3.1	双壁碳纳米管电灯泡的制作 .....	138
5.3.2	双壁碳纳米管电灯泡的性能 .....	139
5.4	双壁碳纳米管宏观体的力学特性 .....	143
5.4.1	双壁碳纳米管长丝的力学性能 .....	143
5.4.2	双壁碳纳米管薄膜的拉伸性能 .....	147
5.4.3	双壁碳纳米管宏观体的复合材料 .....	149
	参考文献 .....	157
<b>第 6 章</b>	<b>定向碳纳米管宏观体的制取 .....</b>	<b>160</b>
6.1	定向碳纳米管宏观体的制取工艺及工艺参数优化 .....	161

6.1.1	间接方法制备定向碳纳米管宏观体	161
6.1.2	间接方法制备定向碳纳米管宏观体的优缺点	162
6.1.3	直接方法制备定向碳纳米管宏观体	162
6.2	定向碳纳米管宏观体的制取工艺	169
6.2.1	减少催化剂铁的含量——两阶段生长法	170
6.2.2	减少非晶碳——水蒸气氧化法	172
6.2.3	定向薄膜中碳纳米管的开口——二氧化碳氧化法	174
6.3	定向碳纳米管宏观体的表征	176
6.3.1	薄膜形貌的扫描电子显微镜观察	176
6.3.2	薄膜形貌的透射电子显微镜观察	178
6.3.3	超长定向碳纳米管薄膜的 X 射线衍射表征	180
6.3.4	超长定向碳纳米管薄膜的喇曼光谱表征	182
6.4	定向碳纳米管宏观体的生长机制	184
6.4.1	催化剂颗粒形成的热力学分析	184
6.4.2	超长定向碳纳米管宏观体的形核与生长	187
6.4.3	超长定向碳纳米管宏观体的快速连续生长机制	192
	参考文献	195
<b>第 7 章</b>	<b>定向碳纳米管宏观体的性能</b>	<b>197</b>
7.1	定向碳纳米管宏观体的场发射特性	199
7.1.1	场发射显示器件的特点及其结构	199
7.1.2	碳纳米管——新型的场发射材料	201
7.1.3	定向碳纳米管宏观体的场发射性能	202
7.1.4	大面积场发射	206
7.2	定向碳纳米管宏观体的太阳能吸收特性	208
7.2.1	太阳光热转换及选择性吸收表面	208
7.2.2	定向碳纳米管薄膜的太阳能吸收特性	210
7.2.3	制备模块化的定向碳纳米管薄膜以增加选择性	212
7.2.4	碳纳米管在太阳能利用中存在的主要问题	214
7.3	定向碳纳米管宏观体的电化学特性	215
7.3.1	定向碳纳米管宏观体与纳米 $\text{CeO}_2$ 复合体的制备	215
7.3.2	抗一氧化碳的中毒性能	216
7.3.3	超长定向碳纳米管在储能上的应用	217

7.3.4	定向碳纳米管/铜粉电极的电化学测量	218
7.3.5	定向碳纳米管/纳米铜复合体的电化学测量	221
7.4	定向碳纳米管宏观体的复合材料特性	222
7.4.1	定向碳纳米管宏观体作为模板材料的应用	222
7.4.2	$\gamma$ -Fe 单晶纳米线的制备	223
7.4.3	Fe <sub>3</sub> C 单晶纳米线	224
	参考文献	226
<b>第 8 章</b>	<b>无序碳纳米管宏观体的制取</b>	<b>230</b>
8.1	无序碳纳米管高温宏观压制体的制取	230
8.1.1	无序碳纳米管高温压制体的制备方法	232
8.1.2	高温宏观压制体的形貌及成分	234
8.2	无序碳纳米管/酚醛树脂宏观压制体的制取	236
8.2.1	无序碳纳米管/酚醛树脂宏观压制体的制备工艺	236
8.2.2	碳纳米管/酚醛树脂压制体的形貌及成分	237
8.3	多壁碳纳米管宏观条带的制取和表征	239
8.3.1	制取	239
8.3.2	表征	240
	参考文献	242
<b>第 9 章</b>	<b>无序碳纳米管宏观体的性能</b>	<b>244</b>
9.1	碳纳米管高温宏观压制体的特性	245
9.1.1	高温宏观压制体电阻率	245
9.1.2	高温宏观压制体场发射特性	247
9.2	碳纳米管/酚醛树脂宏观压制体的特性	248
9.2.1	压制体比表面积与孔容	248
9.2.2	碳纳米管/酚醛树脂宏观压制体的载体特性	253
9.3	多壁碳纳米管条带的力学和电学特性	254
9.4	无序碳纳米管宏观体的双电层电容器特性	256
9.4.1	电化学电容器	256
9.4.2	高温压制体用作电化学电容器电极	259
9.4.3	碳纳米管/酚醛树脂宏观压制体用作电化学电容器电极	259
9.4.4	碳纳米管电极与高比表面积活性炭电极的比较	264

9.4.5 碳纳米管/RuO <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O 电化学电容器 .....	265
参考文献 .....	273
<b>第 10 章 碳纳米管的潜在应用与展望 .....</b>	<b>275</b>
10.1 碳纳米管增强复合材料 .....	275
10.2 电子材料及器件上的应用 .....	278
10.3 用作模板内外填充物质 .....	279
10.4 医学应用 .....	280
10.5 军事应用 .....	282
10.6 其他方面的应用前景 .....	284
10.7 展望 .....	287
参考文献 .....	288

## 碳

纳米管(carbon nanotubes, CNTs)是由一层或者多层石墨层片按照一定螺旋角卷曲而成的、直径为纳米量级的无缝管。仅由一层石墨层片卷曲而成的称为单壁碳纳米管(single-walled carbon nanotubes, SWNTs), 而由多层不同直径的单壁碳纳米管以同一轴线套装起来的称为多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes, MWNTs)。碳纳米管由于具有独特的结构、优异的性能以及广阔的潜在应用前景而引起科技界的广泛关注。碳纳米管, 特别是单壁碳纳米管的发现, 为纳米材料学、纳米光电子学、纳米化学等学科开辟了崭新的研究领域。

## 1.1 碳纳米管的发现

长期以来, 人们一直认为碳的晶体结构只有两种: 石墨和金刚石, 它们分别是由碳原子经  $sp^2$  和  $sp^3$  杂化而形成的碳的晶体形式。1985年, 英国科学家 Kroto 和美国科学家 Smalley 在研究激光蒸发石墨电极时发现了碳的第三种晶体形式  $C_{60}$ <sup>[1,2]</sup>。在  $C_{60}$  分子中, 碳原子形成了包含 12 个五边形和 20 个六边形的二十面体空心球状结构, 如图 1-1 所示。 $C_{60}$  分子直径为 0.68 nm, 是典型的零维结构材料。宏观的

## 2 碳纳米管宏观体

C60 晶体结构为面心立方结构。C60 和具有相似结构的 C70、C84 等分子构成了碳家族的一个分支——富勒烯。C60 的发现,为纳米尺度碳体系的研究开辟了道路。

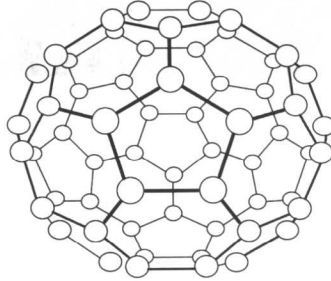


图 1-1 C60 的原子结构模型

1991 年,日本电镜学家 Iijima<sup>[3]</sup>通过高分辨电子显微镜(HRTEM)观察电弧蒸发石墨产物时,发现了尺寸为纳米级的、由 2~50 层石墨层片卷曲而成的、具有中空结构的新型碳晶体,各石墨层片之间距离为 0.343 nm(图 1-2(a)),两端由半球形的端帽封闭,在电子显微镜下各柱面表现为左右对称的平行条纹(管壁),中间空心(管腔),截面为同心的圆环(图 1-2(b)),这就是碳纳米管。它完全由碳原子构成,是继石墨、金刚石和 C60 之后的又一种碳的同素异形体,其直径为纳米量级(几十纳米以下),长度一般达几百微米或毫米量级,最长可达分米量级,是新型的一维纳米材料。

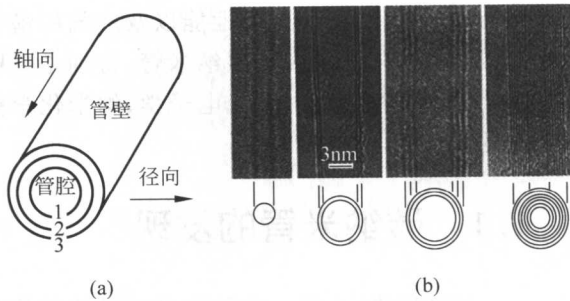


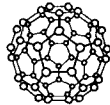
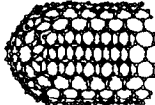

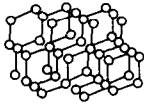
图 1-2 碳纳米管示意图

(a) 碳纳米管的同心圆柱结构; (b) 高分辨电镜下的碳纳米管(从左到右分别为单壁碳纳米管和管层数分别为 2,3,7 层的多壁碳纳米管)

1993 年, Iijima 和 IBM 公司的 Bethune 等人<sup>[4,5]</sup>分别发现了单壁碳纳米管。它是由一层石墨管构成,管径在 0.7~2 nm 之间,长度为微米数量级,是典型的一

维纳米材料。这一发现立即轰动了全世界,从此全球的材料科学以及相关领域掀起了研究碳纳米管的热潮。由此,碳的同素异形体由原来的2种扩展到4种:金刚石、石墨、C60(富勒烯)以及碳纳米管,也将碳原子的排列扩展到零维(C60)、一维(碳纳米管)、二维(石墨)以及三维(金刚石)的完整体系,使碳成为元素周期表中惟一具有从零维到三维结构排列的元素。表1-1给出了碳的4种同素异形体的部分结构及物性参数。

表1-1 碳的同素异形体的结构及物性参数

维数	零维	一维	二维	三维
碳的同素异形体	C60(富勒烯)	碳纳米管	石墨	金刚石
原子杂化	$sp^2 + sp^3$	$sp^2 + sp^3$	$sp^2$	$sp^3$
晶体类型	面心立方	平面三角晶 <sup>①</sup>	密排六方	面心立方
晶格常数/nm	$a=1.417$	$a=d+0.32^{\text{②}}$	$a=0.142$ $c=0.335$	$a=0.154$
键长/nm	0.140 (C=C) 0.146 (C—C)	0.144 (C=C)	0.142 (C=C)	0.154 (C—C)
晶格结构示意图				
密度/(g/cm <sup>3</sup> )	1.72	0.8~2.0	2.26	3.515
电学性能	半导体 ( $E_g^{\text{③}}=1.9\text{ eV}$ )	导体和半导体	半导体	绝缘体 ( $E_g=5.47\text{ eV}$ )

注:① 单壁碳纳米管在碳纳米管束中的排列<sup>[6]</sup>;

② 为单壁碳纳米管束的参数, $d$ 为单壁碳纳米管直径<sup>[6]</sup>;

③  $E_g$ 为能隙宽度

目前,碳纳米管的研究主要集中在:碳纳米管的制备、碳纳米管的结构、性能和碳纳米管的潜在应用等几个方面。关于碳纳米管宏观体的制备,将在第2至第9章的相关部分做介绍;关于碳纳米管宏观体的潜在应用将在第10章做介绍。

## 1.2 碳纳米管的结构

不同结构的碳纳米管其性能差异很大,特别是电学性能<sup>[7,8]</sup>,碳纳米管随结构不同可呈导体性或半导体性。因此,对其结构的研究一直是材料科学界关注的焦点之一。

单壁碳纳米管可以看作是由单层石墨片卷绕而成的无缝圆筒。利用石墨片的平面格点构造碳纳米管的过程如下(图1-3(a)):任选一个格点 $O$ 作原点,向格点

#### 4 碳纳米管宏观体

A 做一晶格向量  $C_h$ , 然后过  $O$  点做垂直于向量  $C_h$  的直线,  $B$  点是该直线所经过的二维石墨烯平面的第一个格点, 向量  $OB$  称为平移向量, 用  $T$  表示。直线  $OD$  是与单位矢量  $a_1$  平行的一条直线, 沿石墨六方网格的锯齿轴, 六方网格的一个 C-C 键垂直于  $OD$ 。向量  $C_h$  和锯齿轴  $OD$  之间的夹角称为螺旋角  $\theta$ 。过  $A$  点做垂直于螺旋向量  $C_h$  的直线和过  $B$  点垂直  $OB$  的直线相交于  $B'$  点, 矩形  $OAB'B$  中所包含的原子数就是一个单壁碳纳米管单胞所含原子数。以  $OB$  为轴, 卷绕石墨烯片, 使  $O$  和  $A$  相接或使  $OB$  轴与  $AB'$  轴重合, 就形成了单壁碳纳米管,  $OB$  形成了单壁碳纳米管的管体,  $OA$  形成了单壁碳纳米管的圆周。

由此可看出, 用  $(n, m)$  两个参数表示一个单壁碳纳米管, 在不考虑手性的情况下, 单壁碳纳米管就可由这两个量完全确定 (直径和螺旋角或两个表示石墨片层结构的指数  $(n, m)$  或者螺旋向量  $C_h$  和平移向量  $T$ )。

单壁碳纳米管根据石墨片卷曲的螺旋角度的不同, 可以分为三种类型: 扶手椅型 (图 1-3(b)), 锯齿型 (图 1-3(c)) 和手性型 (图 1-3(d)), 它们的螺旋角分别为  $\theta=30^\circ$ 、 $\theta=0^\circ$  和  $0^\circ < \theta < 30^\circ$ 。

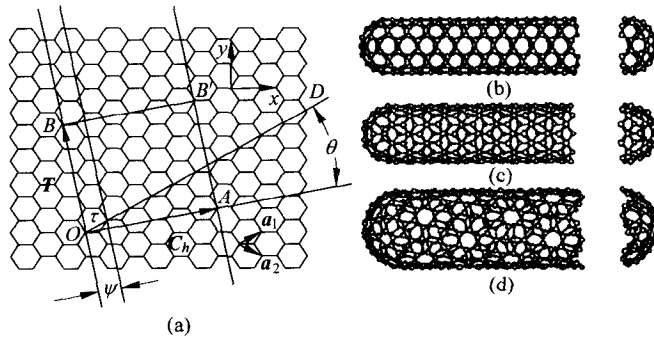


图 1-3 单壁碳纳米管示意图

(a) 石墨片的网格结构以及单壁纳米管各参数的几何意义;  
(b)、(c)、(d) 由螺旋角表征的碳纳米管, 由上而下分别为扶手椅型、锯齿型和手性型

对于多壁碳纳米管, 经过对选区电子衍射斑镜像对称性的分析, Iijima<sup>[3]</sup> 指出, 在构成碳纳米管的碳层片之间, 存在一定的夹角, 每三层或四层之间其  $c$  轴偏差  $6^\circ$  左右。研究者原认为管身是轴对称的, 而 Liu<sup>[9]</sup> 等发现碳纳米管有时并不对称, 说明有些碳纳米管并不是圆柱形的。朱艳秋<sup>[10]</sup> 认为这些碳纳米管管身径向截面应为多边形结构, 且多为五边形截面。

实际制备的碳纳米管并不完全是直径均匀、平直的, 有时会出现不同的结构, 如 L、T、Y 形等。特别是催化裂解法制备的碳纳米管, 多数是不平直的。研究认为, 这些结构的出现多是由于碳六边形网格中引入了碳五边形和碳七边形所致, 碳



五边形引起正弯曲,碳七边形引起负弯曲<sup>[11]</sup>;在碳纳米管的弯曲或直径变化处,内外分别引入碳五边形和碳七边形才能使整个结构得到延续,故在这些地方,碳五边形和碳七边形总是成对出现的,它们的分布决定了碳纳米管的形状。

Ebbesen<sup>[12]</sup>详细研究了碳纳米管的缺陷结构,他把碳纳米管中可能的缺陷结构分为三类:即几何缺陷、化学缺陷和晶体学缺陷。研究认为,缺陷的存在对碳纳米管的性能有很大的影响。

关于碳纳米管的晶体结构,朱艳秋<sup>[10]</sup>经实测认为,碳纳米管属六方晶系晶体结构,其晶格常数为 $a=0.2457\text{ nm}$ , $c=0.6852\text{ nm}$ 。同常规石墨晶格常数比较,其 $c$ 值略有增大(2.27%),而 $a$ 值略有减小(2.51%)。增大的 $c$ 值与分子层间匹配有关,并且封闭的笼形结构将是很好的自组装结构,而减小的 $a$ 值说明层片内的结合更紧密,亦即沿碳纳米管的轴向方向,C-C原子间的结合更强,并由此指出,碳纳米管作为纳米材料,沿其轴向将有极高的强度。

## 1.3 碳纳米管的分类

### 1.3.1 按石墨层数分类

碳纳米管按其构成石墨的层数分类,可分为单壁碳纳米管和多壁碳纳米管。单壁碳纳米管仅由一层石墨层片卷曲而成,而多壁碳纳米管的石墨层片数则大于等于2。图1-4为具有不同层数的碳纳米管结构示意图。单壁碳纳米管由于其结构简单、性能优异而引起人们的广泛关注。在多壁碳纳米管中,小直径和层数少的多壁碳纳米管由于其性能与单壁碳纳米管相似,也引起人们的关注。最近,人们对仅由两层石墨层片组成的双壁碳纳米管也产生了广泛的兴趣。

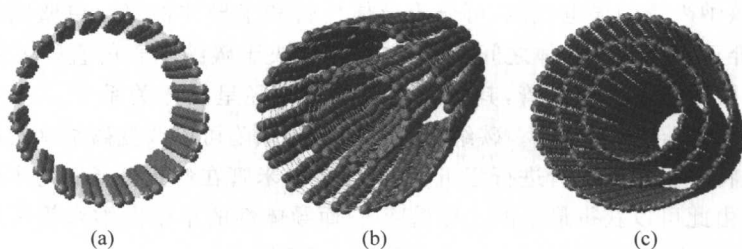


图 1-4 不同层数碳纳米管的结构示意图

(a) 单壁碳纳米管; (b) 双壁碳纳米管; (c) 多壁碳纳米管

双壁碳纳米管具有独特的结构。双壁碳纳米管内外层间距并非固定为 $0.34\text{ nm}$ ,而是根据内外层单壁碳纳米管的手性不同,可以在 $0.33\text{ nm}$ 和 $0.42\text{ nm}$ 之间变