

机械工业出版社高水平著作出版基金项目

碳纳米管 复合材料

孙康宁 李爱民 课题组著



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS



本书主要涉及碳纳米管复合材料,在写作过程中力求所涉应用领域广泛、有代表性。本书内容不仅包含了各种生物复合材料、结构材料、微波吸收材料、燃料电池材料、涂层材料,而且涵盖了金属、无机、高分子材料等基体材料。考虑到复合材料研究的完整性,本书在重点介绍碳纳米管复合材料的制备、表征和应用的同时,介绍了碳纳米管的性能、结构、特点,以及有关碳纳米管复合材料的研究背景、基体材料的制备与表征方法等。全书较系统地介绍了碳纳米管基本概念与性质,碳纳米管/羟基磷灰石复合材料,碳纳米管/磷酸钙骨水泥复合材料,凋亡肿瘤用碳纳米管热种子复合材料,碳纳米管/铁氧体低频微波吸收材料,碳纳米管增强金属间化合物复合材料,碳纳米管增强酚醛树脂/石墨双极板复合材料,以及碳纳米管/羟基磷灰石复合涂层的制备与微观结构研究。各章节之间力求既相对独立,又相互联系,在内容上是一个整体。

图书在版编目(CIP)数据

碳纳米管复合材料/孙康宁,李爱民 课题组著. —北京:机械工业出版社,2009.12

机械工业出版社高水平著作出版基金项目
ISBN 978-7-111-28814-5

I. 碳… II. ①孙…②李… III. 碳—纳米材料:复合材料—研究
IV. TB383

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第193789号

机械工业出版社(北京市百万庄大街22号 邮政编码100037)

策划编辑:邓海平 责任编辑:邓海平 周璐婷

版式设计:张世琴 封面设计:张静

责任校对:申春香 责任印制:李妍

北京铭成印刷有限公司印刷

2010年1月第1版第1次印刷

184mm×260mm·19.25印张·473千字

标准书号:ISBN 978-7-111-28814-5

定价:49.90元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换
电话服务

网络服务

社服务中心:(010)88361066

门户网:<http://www.cmpbook.com>

销售一部:(010)68326294

教材网:<http://www.cmpedu.com>

销售二部:(010)88379649

读者服务部:(010)68993821

封面无防伪标均为盗版

序 1

碳纳米管是 20 世纪 90 年代发现的一种碳材料的一维形式，具有优良的物理化学性能。由于其独特的电学、光学和机械特性，碳纳米管在物理、化学、信息技术、环境科学、材料科学、能源技术、生命及医学科学等领域均具有广阔的应用前景。正是由于碳纳米管这种潜在的价值和广泛的应用前景，使有关碳纳米管复合材料的研究成为最受关注的研究领域之一。但是，目前系统介绍碳纳米管复合材料的有关专著尚不多见，因此深入、系统地总结碳纳米管复合材料的研究成果，为材料研究者提供一些可借鉴的研究资料，为研究生教学提供一本参考书，不仅具有重要的科学意义，也是急需的。

本书作者孙康宁教授及其写作组是一个优秀的研究团队，他们具有多年从事碳纳米管复合材料研究的经历，先后承担过多项有关国家自然科学基金与国家 863 科研项目，所研究的碳纳米管复合材料包括：碳纳米管/羟基磷灰石复合材料，碳纳米管/磷酸钙骨水泥复合材料，凋亡肿瘤用碳纳米管热种子复合材料，碳纳米管/铁氧体低频微波吸收材料，碳纳米管增强金属间化合物复合材料，碳纳米管增强酚醛树脂/石墨双极板复合材料，以及碳纳米管/羟基磷灰石复合涂层材料等。尤其在碳纳米管生物复合材料领域的研究工作，不仅取得了很好的创新性成果，也颇有独到之处。本书是他们多年研究工作的一个重要总结。

孙康宁教授是哈尔滨工业大学博士，现为山东大学教授、博士生导师，常年工作在教学科研第一线，他领导的课题组先后承担过 20 余项国家与部省级科研项目，获得过包括国家技术发明奖在内的 10 余项科研奖项，是国家级精品课负责人，山东省专业技术拔尖人才，享受国务院特殊津贴。

参加本书编写的课题组成员还包括：李爱民博士、卢志华博士、赵萍博士、刘爱红博士、杨加峰博士、孙昌博士、庞来学博士、阴强博士以及魏源硕士，他们年富力强，视野开阔，是一个富有朝气的团队。

本书结构合理，系统完整，内容丰富、新颖，相信会得到广大材料工作者的欢迎。

祝他们取得更好的研究成果。

中国工程院院士
中国海洋研究所研究员

侯保荣

2009 年 3 月 12 日

序 2

算起来与孙康宁教授在山东大学共事已近 10 年，兴趣与友谊使我们一起渡过了最美好的一段时光。虽然因工作需要我调离山东大学，但是，我们仍然一如既往地关注着对方的工作，并常有业务上的联系和合作。

孙康宁教授、李爱民博士及其课题组从 2002 年开始从事碳纳米管复合材料的研究工作，先后承担过 5 项与碳纳米管复合材料有关的国家自然科学基金及国家 863 科研项目，研究内容包括：碳纳米管/羟基磷灰石复合材料，碳纳米管/磷酸钙骨水泥复合材料，凋亡肿瘤用碳纳米管热种子复合材料，碳纳米管/铁氧体低频微波吸收材料，碳纳米管增强金属间化合物复合材料，碳纳米管增强酚醛树脂/石墨双极板复合材料，以及碳纳米管/羟基磷灰石复合涂层材料等。尤其在碳纳米管生物复合材料领域的研究工作，不仅取得了很好的创新性成果，而且在利用热种子材料凋亡肿瘤细胞方面更是处于国际领先水平。他们能把多年的研究成果汇集成此书，为材料研究者提供一些可供借鉴的研究资料，为研究生教学提供一本有价值的参考书，是非常及时而有意义的，也是必要的。

碳纳米管自 20 世纪 90 年代被 Iijima 发现以来，其独特的电学、光学和机械特性，决定了它在物理、化学、信息技术、环境科学、材料科学、能源技术、生命及医学科学等领域均具有广阔的应用前景。正是基于上述情况，他们的工作并不仅限于生物复合材料，而是将碳纳米管复合材料的研究从陶瓷基复合材料延伸到金属基与高分子基复合材料，从生物复合材料延伸到燃料电池复合材料、吸波材料和结构复合材料。这说明他们的研究工作视野是开阔的，内容是丰富、完整的，与碳纳米管复合材料的研究发展趋势是吻合的。

鉴于上述情况，相信他们的著作会得到广大材料工作者的欢迎。

祝他们取得更好的研究成果。

教育部长江学者
中国海洋大学教授



2009 年 2 月 16 日

前 言

自 Iijima(日本)于 1991 年发表题为“Helical microtubules of graphitic carbon”的论文^①以来,以其为核心的一系列研究在整个世界范围内轰轰烈烈地展开。研究的内容包括碳纳米管的制备、结构、化学特性、力学性能、热性能、电性能、场发射性能、光性能、磁性能、介电性能等各个方面。由于其独特的电学、光学和机械特性,碳纳米管在物理、化学、信息技术、环境科学、材料科学、能源技术、生命及医学科学等领域均具有广阔的应用前景。早在 1998 年,Service(美国)曾经在《Science》上撰文说过:“如果要把所有不同应用前景都写出来的话,富勒烯要用一张纸,而碳纳米管则要用一本书,两者之间有数量级的差别”。正是由于碳纳米管这种潜在的价值和广泛的应用前景,使有关碳纳米管的研究历久不衰,成为最受关注的研究领域之一。事实上,有关碳纳米管的应用很多是通过复合材料的形式表现出来的。但是,目前系统研究碳纳米管复合材料的有关著作尚不多见,这不能不说是一种缺憾。鉴于此,本课题组将多年来有关碳纳米管复合材料的研究成果整理成本书,以求为有关碳纳米管复合材料的研究人员、大学相关专业高年级学生提供一些参考,为研究生教学提供一本参考书。

本书在写作过程中力求所涉及的应用领域广泛、有代表性,所以内容上不仅收录了各种生物复合材料、结构材料、微波吸收材料、燃料电池材料,而且涉及到金属、无机、高分子等基体材料。考虑到碳纳米管复合材料研究的完整性,本书在重点介绍碳纳米管复合材料的制备、表征和应用的同时,相应地介绍了碳纳米管的性能、结构、特点,以及有关碳纳米管复合材料的研究背景、基体材料的制备与表征方法等。当然,由于碳纳米管复合材料的研究尚属于一个较新的研究领域,有些研究还有待于深入,所以书中内容难免存在一些不足或错误,在此也敬请广大同行批评指正。

全书共分 8 章:第 1 章为碳纳米管基本概念与性质;第 2 章为碳纳米管/羟基磷灰石复合材料;第 3 章碳纳米管/磷酸钙骨水泥复合材料;第 4 章凋亡肿瘤用碳纳米管热种子复合材料;第 5 章碳纳米管/铁氧体低频微波吸收材料;第 6 章碳纳米管增强金属间化合物复合材料;第 7 章碳纳米管增强酚醛树脂/石墨双极板复合材料;第 8 章碳纳米管/羟基磷灰石复合涂层的制备与微观结构研究。各章节之间既相互独立,又相互联系,在内容上是一个整体。全书由孙康宁教授策划、统稿,并参加了第 1~8 章的撰写,李爱民博士参加了第 1 章、第 2 章和第 8 章的撰写,卢志华博士参加了第 2 章的撰写,赵萍博士参加了第 3 章的撰写,刘爱红博士、杨加峰博士参加了第 4 章的撰写,孙昌博士与魏源硕士参加了第 5 章的撰写,庞来学博士参加了第 6 章的撰写,阴强博士参加了第 7 章的撰写。

本研究工作先后得到国家自然科学基金项目(30870610,50672051,30540061,30800221)与国家 863 项目(2003AA302232)的支持,并得到工程陶瓷山东省重点实验室、材料结构调控与制备加工新技术教育部重点实验室同事提供的各种帮助,在此一并表示衷心的感谢。

① Sumio Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(6348): 56-58.

目 录

序 1	
序 2	
前言	
第 1 章 碳纳米管的基本概念与性质	1
1.1 纳米材料与碳纳米管	1
1.1.1 纳米科技及应用	1
1.1.2 纳米材料及其结构与特性	1
1.1.3 碳纳米管简介	3
1.2 碳纳米管的结构与基本性质	3
1.2.1 碳纳米管的结构	3
1.2.2 碳纳米管的基本性质	4
1.3 碳纳米管的制备与应用	6
1.3.1 碳纳米管的制备及处理	6
1.3.2 碳纳米管的应用	7
1.4 碳纳米管安全性研究	9
1.4.1 国内外纳米材料生物安全性的研究现状	9
1.4.2 碳纳米管的生物学效应研究成果及进展	10
1.4.3 碳纳米管在医学中的应用	13
1.5 碳纳米管复合材料研究现状	14
1.5.1 碳纳米管/聚合物复合材料	14
1.5.2 碳纳米管/金属/陶瓷复合材料	15
1.5.3 碳纳米管生物复合材料的研究	16
1.6 小结	16
参考文献	16
第 2 章 碳纳米管/羟基磷灰石复合材料	25
2.1 羟基磷灰石的结构特点及其制备技术	25
2.1.1 羟基磷灰石的结构特点	25
2.1.2 羟基磷灰石制备技术	25
2.1.3 羟基磷灰石复合材料	28
2.1.4 化学沉淀法制备羟基磷灰石粉体及其表征	30
2.2 碳纳米管/羟基磷灰石复合粉体制备与表征	40
2.2.1 碳纳米管/羟基磷灰石复合粉体的机械混合制备技术	40
2.2.2 羟基磷灰石在碳纳米管表面的自组装技术	42
2.3 碳纳米管/羟基磷灰石复合材料的制备	58
2.3.1 复合材料的成分及工艺设计	58
2.3.2 复合材料的成形工艺	59
2.3.3 复合材料的烧结工艺研究	60
2.3.4 复合材料的微观结构特点	61
2.4 碳纳米管/羟基磷灰石复合材料的力学性能与强韧化机制	68
2.4.1 复合材料的强度及韧性	68
2.4.2 复合材料的增韧机制分析	71
2.5 碳纳米管/羟基磷灰石复合材料的生物相容性研究	72
2.5.1 碳纳米管/羟基磷灰石复合材料的体外细胞毒性研究	73
2.5.2 碳纳米管/羟基磷灰石复合材料植入动物体内的组织学观察	77
2.5.3 碳纳米管/羟基磷灰石复合材料植入动物体内的分子生物学实验研究	84
参考文献	88
第 3 章 碳纳米管/磷酸钙骨水泥复合材料	92
3.1 磷酸钙骨水泥的制备与性能研究	92
3.1.1 α -磷酸三钙骨水泥的制备与性能研究	93
3.1.2 磷酸四钙骨水泥的制备与性能研究	97

3.1.3 高温 α_{H} -磷酸三钙骨水泥的制备 与性能研究	98	4.2.3 实验结果与讨论	131
3.1.4 β -磷酸三钙骨水泥性能初探	102	4.2.4 小结	144
3.2 碳纳米管/磷酸钙骨水泥复合 材料的制备与表征	104	4.3 多壁碳纳米管的表面修饰	145
3.2.1 碳纳米管/磷酸钙骨水泥复合 材料的制备与性能研究	105	4.3.1 碳纳米管的纯化氧化处理及 分散性研究	145
3.2.2 碳纤维/碳纳米管/磷酸钙骨水泥 复合材料的制备与性能研究	110	4.3.2 羟基磷灰石对碳纳米管表面 修饰的研究	149
3.2.3 骨水泥及其复合材料中的 气孔	112	4.3.3 四氧化三铁对碳纳米管表面 修饰的研究	152
3.3 碳纳米管/磷酸钙骨水泥复合 材料的强韧化机制	113	4.3.4 壳聚糖对碳纳米管表面修饰 的研究	156
3.3.1 碳纳米管的结构及表面性能	114	4.3.5 小结	160
3.3.2 羟基磷灰石的结构及骨水泥 水化过程	115	4.4 碳纳米管生物复合材料的吸波 性及热效应研究	161
3.3.3 羟基磷灰石在碳纳米管上的 生长模型	116	4.4.1 碳纳米管生物复合材料的吸 波性能的研究	161
3.3.4 碳纳米管在复合材料中的 增强机制	119	4.4.2 碳纳米管生物复合材料的粉 体热效应研究	165
3.4 碳纳米管/磷酸钙骨水泥复合材 料的生物相容性与骨传导性	120	4.5 热疗用温敏凝胶的制备	167
3.4.1 骨水泥复合材料的血液 相容性	120	4.5.1 壳聚糖-甘油磷酸钠温敏凝胶 的制备	167
3.4.2 骨水泥复合材料的骨传导性	120	4.5.2 结果分析	168
参考文献	124	4.5.3 小结	173
第4章 凋亡肿瘤用碳纳米管热种子 复合材料	126	4.6 载有热种子的热疗用壳聚糖 温敏凝胶的制备	173
4.1 肿瘤热疗机制与热种子材料 研究现状	126	4.6.1 实验过程	173
4.1.1 肿瘤热疗的生物学机制简介	126	4.6.2 实验结果讨论	174
4.1.2 肿瘤热疗存在的主要问题	127	4.6.3 小结	180
4.1.3 纳米材料在肿瘤热疗中的 应用	128	4.7 热疗用温敏凝胶的细胞毒性 研究	180
4.1.4 碳纳米管复合热种子材料及其 热凋亡技术设计	128	4.7.1 实验准备	181
4.2 多壁碳纳米管的生物学效应 研究	129	4.7.2 实验过程	181
4.2.1 概述	129	4.7.3 结果分析	183
4.2.2 碳纳米管安全性实验	130	4.7.4 小结	186
		4.8 肿瘤热凋亡动物实验结果 简介	187
		4.8.1 实验方法	188
		4.8.2 实验结果	190
		4.8.3 小结	191

4.8.4 展望	192	6.1.1 粉体制备工艺	229
参考文献	193	6.1.2 MA 过程中 Fe_3Al 粉体的典型 形貌和反应机理	229
第 5 章 碳纳米管/铁氧体低频微波 吸收材料	198	6.2 CNTs/Fe_3Al 复合粉体制备 与表征	232
5.1 电磁波吸收材料与吸波机制 简介	198	6.2.1 碳纳米管及其纯化	232
5.1.1 铁氧体吸波材料	198	6.2.2 复合粉体的制备	232
5.1.2 纳米吸波材料	198	6.2.3 测试与表征方法	233
5.1.3 手性吸波材料	199	6.2.4 结果与讨论	233
5.1.4 高分子导电聚合物吸波材料	199	6.3 CNTs/Fe_3Al 复合材料制备与 表征	236
5.1.5 多晶铁纤维吸波材料	199	6.3.1 实验过程	236
5.1.6 坡莫合金吸波材料	200	6.3.2 实验结果	237
5.1.7 吸波材料研究发展趋势	200	6.4 CNTs/Fe_3Al 复合材料的力学 性能与微观结构研究	245
5.1.8 电磁波与电磁波吸收材料的 作用原理	200	6.4.1 实验过程	245
5.2 纳米 Fe_3O_4 包覆碳纳米管 吸波材料	201	6.4.2 CNTs/ Fe_3Al 复合材料的力学 性能研究	246
5.2.1 实验方案及技术路线	202	6.4.3 CNTs/ Fe_3Al 复合材料的增韧 机理探索	247
5.2.2 实验原料与电磁性能测试	202	6.4.4 小结	256
5.2.3 复合材料粉体的制备与表征	205	参考文献	256
5.2.4 复合材料粉体制备工艺的 优化	208	第 7 章 碳纳米管增强酚醛树脂/石墨 双极板复合材料	259
5.2.5 复合材料粉体微波吸收性能 测试及分析	213	7.1 质子交换膜燃料电池双极板 材料及要求	259
5.2.6 复合材料粉体热效应测试及 分析	218	7.1.1 质子交换膜燃料电池简介	259
5.3 碳纳米管-锂锌铁氧体纳米核壳 结构的制备与表征研究	219	7.1.2 双极板材料的要求	259
5.3.1 实验过程	220	7.1.3 问题的提出与新材料研究	260
5.3.2 结果与讨论	220	7.2 碳纳米管增强酚醛树脂/石墨 双极板复合材料制备	261
5.4 碳纳米管-二氧化硅纳米核壳 结构的制备与表征研究	221	7.2.1 研究内容	261
5.4.1 实验过程	222	7.2.2 实验用原料与仪器设备	261
5.4.2 结果与讨论	222	7.2.3 酚醛树脂/石墨复合材料的 制备过程	262
参考文献	225	7.2.4 碳纳米管增强酚醛树脂/石墨 复合材料的制备	263
第 6 章 碳纳米管增强金属间化合物 复合材料	228	7.2.5 碳纳米管增强酚醛树脂/石墨复合 材料性能测试与表征方法	265
6.1 金属间化合物 Fe_3Al 粉体的 制备	229		

7.3 碳纳米管增强酚醛树脂/石墨 复合材料的制备工艺研究	267	复合粉体的制备	287
7.3.1 实验过程	267	8.1.3 基体钛的表面处理及有序排列的 TiO ₂ 纳米管阵列的制备	287
7.3.2 结果与分析	268	8.1.4 TiO ₂ 纳米管阵列/碳纳米管/羟 基磷灰石复合涂层的制备	288
7.3.3 小结	276	8.2 碳纳米管/羟基磷灰石复合涂 层的微观结构研究	288
7.4 碳纳米管改性增强机制	276	8.2.1 纯化前后碳纳米管的微观结构 分析	288
7.4.1 Fenton 试剂法对碳纳米管改 性机理探索	277	8.2.2 羟基磷灰石均匀包覆碳纳米管 复合粉体的微观结构	289
7.4.2 碳纳米管复合材料的增强机理 探索	279	8.2.3 有序排列 TiO ₂ 纳米管阵列的 微观结构	289
7.4.3 小结	282	8.2.4 TiO ₂ 纳米管阵列/碳纳米管/羟 基磷灰石复合涂层的微观 结构	289
参考文献	283	8.3 小结	295
第 8 章 碳纳米管/羟基磷灰石复合涂层 的制备与微观结构研究	286	参考文献	296
8.1 碳纳米管/羟基磷灰石复合 涂层的制备	287		
8.1.1 碳纳米管的纯化	287		
8.1.2 羟基磷灰石均匀包覆碳纳米管			

第 1 章 碳纳米管的基本概念与性质

1.1 纳米材料与碳纳米管

1.1.1 纳米科技及应用

纳米科技是 20 世纪 80 年代起发展起来的前沿交叉学科，这是继互联网、基因工程之后世界各国竞相逐鹿的又一个焦点。目前，纳米科学技术已广泛应用于半导体材料、半导体器件、电子通信、光通信、结构材料、军工、航空航天、建筑、生物医药、纺织、橡胶、塑料、化工、造纸等众多领域^[1,2]。由于纳米科技具有创造新生产工艺的巨大潜能，对人类生产和生活方式将产生重大的影响，对促进传统产业的改造和新技术的研发具有重大意义，因而受到科技界、产业界乃至各国政府的广泛关注。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。据美国专家预测，在近十年内，纳米技术与产品的市场总额将达到一万亿美元，其中包括纳米材料与加工、电子器件、制药与医疗、化工、催化、航天、测量仪器与设备、节能领域等。德国科学技术部早在 1996 年就对纳米技术市场进行预测，估计到 2010 年将达到 14400 亿美元^[3,4]。

目前科学界普遍公认的纳米科技的定义是：在纳米尺度(1 ~ 100nm 之间)上研究物质(包括原子、分子的操纵)的特性和相互作用，以及利用这些特性的多学科交叉的学科和技术^[5]。其中纳米材料和技术是纳米科技领域最富有活力、研究内涵十分丰富的学科分支。

1.1.2 纳米材料及其结构与特性

纳米材料(Nanostructure Materials 或 Nanomaterials)是纳米级结构材料的简称。是指由纳米颗粒构成的固体材料，其中纳米颗粒的尺寸在通常情况下不超过 100nm；从广义上说，纳米材料是指微观结构至少在一维方向上受纳米尺度(1 ~ 100nm)限制的各种固体超细材料，它包括零维的原子团簇(几十个原子的聚集体)和纳米微粒、一维纳米纤维、二维纳米微粒膜(涂层)及三维纳米材料^[6,7]。

材料学研究认为：材料的结构决定材料的性能，同时材料的性能反映材料的结构。纳米材料也同样如此。纳米材料的结构特点是^[8]：纳米尺度结构单元，大量的界面或自由表面，以及结构单元与大量界面单元之间存在交互作用。在结构上，大多数纳米粒子呈现为理想单晶，也有呈现非晶态或亚稳态的纳米粒子。纳米材料的结构上分成两种组元，即颗粒组元和界面组元。颗粒组元又分为晶粒组元和非晶组元。其中，晶粒组元由所有晶粒中的原子组成，这些原子严格地位于晶格位置；界面组元由处于各晶粒之间的界面原子组成，这些原子由超微晶粒的表面原子转化而来。当小颗粒进入纳米级时，其本身和由它构成的纳米固体主要有如下几个方面的效应^[7,9,10]：

1. 体积效应

当粒径减小到一定值时, 纳米材料的许多物性都与颗粒尺寸有敏感的依赖关系, 表现出奇异的小尺寸效应或量子尺寸效应。例如, 马明等^[11]合成了粒径分别为 7.5nm、13nm、46nm、81nm、286nm 和 416nm 的 Fe_3O_4 粒子, 并研究其产热机理, 发现粒径在 46nm 以下的粒子产热是由布朗驰豫和尼尔驰豫引起的, 且随粒径的增大而增加; 粒径在 46nm 以上的粒子产热是由磁滞损耗引起的, 且随粒径的增大而减小。

2. 表面与界面效应

粒子的尺寸越小, 表面积越大。纳米材料中位于表面的原子占相当大的比例, 随着粒径的减小, 引起表面原子数迅速增加^[12,13]。如粒径为 10nm 时, 比表面积为 $90\text{m}^2/\text{g}$; 粒径为 5nm 时, 比表面积为 $180\text{m}^2/\text{g}$; 粒径小到 2nm 时, 比表面积猛增到 $450\text{m}^2/\text{g}$ 。这样高的比表面, 使处于表面的原子数越来越多, 使其表面能、表面结合能迅速增加, 致使它表现出很高的粒子化学性。

3. 量子尺寸效应

量子尺寸效应在微电子学和光电子学中一直占有显赫的地位。粒子的尺寸降到一定值时, 费米能级附近的电子能级由准连续能级变为分立能级, 吸收光谱阈值向短波方向移动, 这种现象称为量子尺寸效应^[14]。

4. 宏观量子隧道效应

微观粒子具有贯穿势垒的能力称为隧道效应。用此概念可定性解释超细镍微粒在低温下继续保持超顺磁性的原理。科学工作者通过实验证实了在低温下确实存在磁的宏观量子隧道效应。这一效应与量子尺寸效应一起, 确定了微电子器件进一步微型化的极限, 也限制了采用磁带磁盘进行信息储存的最短时间^[15]。

5. 库仑堵塞与量子隧穿效应

库仑堵塞效应是 20 世纪 80 年代介观领域发现的极其重要的物理现象之一^[16]。当体系的尺度进入到纳米级(一般金属粒子为几个纳米, 半导体粒子为几十纳米), 体系是电荷“量子化”的, 即充电和放电过程是不连续的, 充入一个电子所需的能量 E_c 为 $e^2/2C$, e 为一个电子的电荷, C 为小体系的电容, 体系越小, C 越小, 能量 E_c 越大。我们把这个能量称为库仑堵塞能, 它是前一个电子对后一个电子的库仑排斥能。这就导致了对一个小体系的充放电过程, 电子不能集体传输, 而是一个一个单电子的传输。通常将小体系这种单电子输运行为称为库仑堵塞效应。如果两个量子点通过一个“结”连接起来, 一个量子点上的单个电子能穿过能垒到另一个量子点上的行为称作量子隧穿。要发生隧穿现象, 在一个量子点上所加的电压 ($V/2$) 必须克服 E_c , 即 $V > e/C$; 而要观察到隧穿现象必须在极低温度下, 即 $(e^2/2C) > k_B T$ 。

以上现象可用于设计下一代纳米结构器件, 如单电子晶体管、量子开关等。由于库仑堵塞效应的存在, 电流随电压的上升不再是直线上升, 而是在 $I-V$ 曲线上呈现锯齿形状的台阶。

6. 介电限域效应

介电限域是纳米微粒分散在异质介质中由于界面引起的体系介电增强的现象, 当纳米微粒材料的介电常数与介质的介电常数相差较大时, 便产生明显的介电限域效应。因为当介质的折射率比微粒的折射率相差很大时, 产生了折射率边界, 这就导致微粒表面和内部的场强

比入射场强明显增加。一般来说,过渡族金属氧化物和半导体微粒都可能产生介电限域效应。这种效应往往导致材料具有特殊的光学效应^[17]。

正是由于纳米材料的这些特点使其具有许多与众不同的特异性能,使得它们在磁、光、电和生物医学等方面呈现一系列常规材料所不具备的特性,在生物、医学等领域具有广阔的应用前景。

1.1.3 碳纳米管简介

碳纳米管(Carbon Nanotubes, CNTs)、碳纳米纤维在内的纳米材料是近年来国际科学发展的前沿领域之一,过去的十几年见证了世界范围内碳纳米管技术的高速发展。碳纳米管是1991年日本科学家饭岛(Iijima)发现的一种新型碳结构^[18]。理论预计碳纳米管具有优异的力学、电学、磁学等性能^[19],极具理论研究和实际应用价值,因而激起了国内外学者的极大兴趣,碳纳米管的研究成为材料界以及凝聚态物理研究的前沿和热点。近年来,美国、日本、德国、中国相继成立了碳纳米管研究机构,使得碳纳米管的研究进展随之加快,在制备及应用方面都取得了突破性的进展。

1.2 碳纳米管的结构与基本性质

1.2.1 碳纳米管的结构

碳纳米管(也称巴基管)与石墨、金刚石一样,也是碳的同素异构体。碳纳米管可以看成是石墨薄片沿固定矢量(手性矢量 C_h)方向卷曲 360° 而成的封闭管^[20]。按照管壁层数,碳纳米管又可分为单壁碳纳米管(Single Wall Carbon Nanotubes, SWNTs)和多壁碳纳米管(Multiple Wall Carbon Nanotubes, MWNTs)。每层纳米管由碳原子通过 sp^2 杂化与周围3个碳原子完全键合成的六边形平面围成圆柱面,两端由五边形或七边形参与封闭而成。多层的碳纳米管层与层之间保持固定的距离,约0.34nm,比石墨的层片间距稍大,反映出层与层之间同石墨类似的范氏力^[21]。碳纳米管的直径为零点几纳米至几十纳米,长度一般为几十纳米至微米级,也有超长碳纳米管,长度为几个毫米,是良好的准一维材料。碳纳米管的结构如图1-1所示。

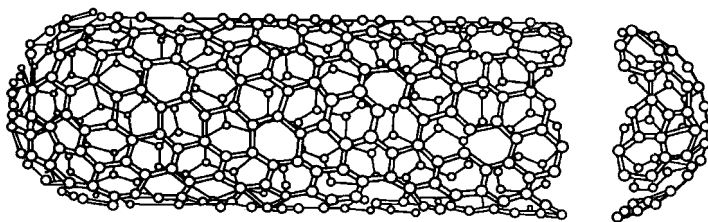


图1-1 碳纳米管的结构^[1]

碳纳米管的性能与其结构密切相关,若令 a_1 和 a_2 为石墨单胞基矢,则有 $C_h = ma_1 + na_2$, 由此确定的 m 、 n 整数直接决定了碳纳米管的结构参数(直径和手性)。根据 (m, n) 不同,即使是直径相近的碳纳米管,也会由于手性不同而表现为不同的金属性或半导体性。研究表明^[22], 当 $(m-n)$ 可以被7整除时,碳纳米管将表现为金属性,对应于较宽的能带隙;反之,则将表现为半导体性,对应较窄的能带隙。另一方面,即使同为半导体性的碳纳米管,直径的不同也会导致能带隙宽度的差异(成反比例)。因此可以说,碳纳米管是具有无限多种可能的结构类型的碳“分子”,对应无限多种的物理性质。图1-2a所示为碳纳米

管蜂巢结构示意图, 其中 a_1 、 a_2 为基矢。沿 m 、 n 整数为 $(8,8)$ 、 $(8,0)$ 、 $(10,-2)$ 折叠石墨片层可分别获得扶手型 (armchair, 见图 1-2b)、之字型 (zigzag, 见图 1-2c)、手性型 (chiral, 见图 1-2d) 碳纳米管^[23]。

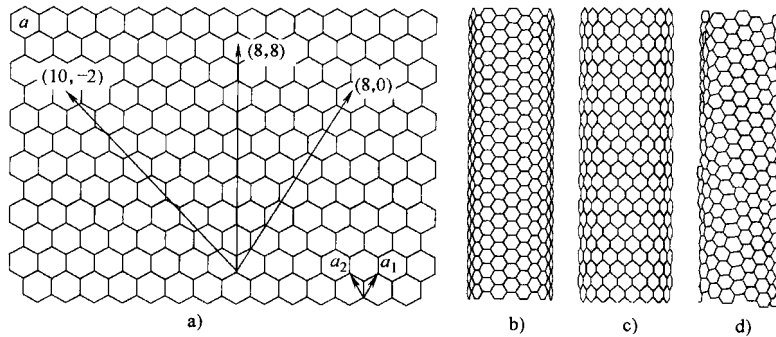


图 1-2 碳纳米管蜂巢结构示意图^[23]

1.2.2 碳纳米管的基本性质

碳纳米管具有最简单的化学组成及原子结合形态, 却展现了最丰富多彩的结构以及与之相关的物理、化学性能^[24-28]。碳纳米管格子的基本结构是 $C=C$ 共价键, 格子沿管轴方向有序排列, 构成闭合的空间结构。这种闭合的空间结构使碳纳米管具有石墨的平面性质: 如耐热、耐腐蚀、耐热冲击、传热和导电性好、有自润滑性等一系列综合性能。但碳纳米管的尺度、结构、拓扑学因素和碳原子相结合又赋予了碳纳米管极为独特而又有广阔应用前景的性能, 其最为突出的特性分列于下:

(1) 力学性能 sp^2 杂化形成的 $C=C$ 共价键是自然界最强的价键之一, 赋予碳纳米管极强的强度、韧性及弹性模量, 使碳纳米管具有优异的力学性能。由于碳纳米管的纳米尺度和易缠绕的特点, 直接用传统实验方法测量其力学性能比较困难, 因此最初对碳纳米管力学性能的研究集中在理论预测上。理论估计其弹性模量高达 5TPa ^[29], 实验测得平均为 1.8TPa ^[30], 比一般的碳纤维高一个数量级, 与金刚石的模量几乎相同, 为已知材料的最高模量; 弯曲强度 14.2GPa , 所存应变能达 100keV , 是最好微米级晶须的两倍^[31], 其弹性应变可达 $5\% \sim 18\%$, 约为钢的 60 倍^[32]; 其强度约为钢的 100 倍, 而密度约为 $1.2 \sim 2.1\text{g/cm}^3$, 仅为钢的 $1/6 \sim 1/7$ 。碳纳米管还有超高的韧性, 理论估算它的最大伸长率可达 20% 。用碳纳米管作为金属表面上的复合镀层, 可以获得超强的耐磨性和自润滑性, 其耐磨性要比轴承钢高 100 倍, 摩擦系数为 $0.06 \sim 0.1$, 且还发现该复合镀层具有高的热稳定性和耐腐蚀性等性能^[33-35]。Walters 等^[36] 研究表明在自由悬空条件下单壁碳纳米管的拉伸强度达到 $(45 \pm 7)\text{GPa}$ 。Iijima 等^[37] 研究了碳纳米管的弯曲性能, 表明碳纳米管具有良好的柔韧性, 最大的弯曲角度超过 110° 。目前, 在以碳纳米管为增强相的金属基、聚合物基、陶瓷基复合材料方面均已取得初步进展。利用碳纳米管制备纳米复合材料, 在力学性能增强的同时, 还可以赋予纳米复合材料其他优异的性能^[38,39]。

(2) 电学性能 碳纳米管与石墨一样, 碳原子之间是 sp^2 杂化, 每个碳原子有一个未成对电子位于垂直于层片的 π 轨道上, 因此碳纳米管具有优良的导电性能。但随网格构型(螺

旋角)和直径的不同,其导电性可呈现金属、半金属或半导体性,因而碳纳米管的传导性可通过改变管中网络结构和直径来变化。世界上还没有其他任何一种物质,人们在调制其导电性能的时候可以做到如此随心所欲。这种现象主要与它的直径及螺旋结构有关^[40]。直径与螺旋结构主要由手征性矢量所决定,当手征性矢量符合一定数时,单壁碳纳米管为金属导电性,否则为半导体导电性。当然,由于某些特别的缺陷也可能导致同一碳纳米管既具有金属的导电性又具有半导体的导电性。碳纳米管的掺杂可以使不导电的高分子聚合物成为导电性的^[41,42]。利用碳纳米管的尺寸和导电性,可以制成纳米探针,例如做成纳米电极,在纳米范围内探索细胞化学性能^[43]。

(3) 磁学性能 碳纳米管还具有优异的磁性能^[44-46]。应用领域有功率变压器、脉冲变压器、高频变压器、扼流圈、互感器磁头、磁开关以及传感器等^[47-49]。它将成为铁氧体的有力竞争者。最新发现的碳纳米管软磁材料在高频场中具有巨磁阻抗效应。

(4) 光学性能 碳纳米管具有卓越的发光性质,特别是稳定的发射光谱、很高的发光强度以及优秀的波长转换功能,在电致发光方面其低压、节能、稳定等优点使得它具有广阔的应用前景。目前国内外对于碳纳米管的光学性能与能带结构的关系进行了较为深入的研究^[50-53]。2004年,Wei等发表了关于碳纳米管可以作为灯丝的初步研究成果,提出了碳纳米管电灯泡的概念^[54]。该项成果得到世界著名刊物《Science》和《Nature》的高度评价。Dickey等^[55]用化学气相沉积(CVD)法将钌掺入碳纳米管中制备了Ru掺杂的碳纳米管阵列,该碳纳米管在可见光区有荧光发射呈现绿色。Sun等^[56]通过把铈掺入碳纳米管中,使其荧光峰略向长波方向移动,为碳纳米管在光电子器件方面的应用提供了可能。碳纳米管还具有良好的光限幅性质,可以作为一种新型的激光防护材料^[57]。

(5) 储氢性能 碳纳米管具有比活性炭更大的比表面积,且具有大量的微孔,因此被认为是最好的储氢材料^[58-61]。一般认为其储氢机理是物理吸附和化学吸附共存。关于碳纳米管储氢的报道很多,已获得了一些令人振奋的结果。

(6) 热学性能 研究人员最近发现碳纳米管还是目前世界上最好的导热材料。碳纳米管依靠超声波传递热能,其传递速度可达 10^4m/s 。同时发现的还有,即使将碳纳米管捆在一起,热量也不会从一个碳纳米管传到另一个碳纳米管,这说明碳纳米管只能沿一维方向传递热能。碳纳米管的这种优异的导热性能,将使它有望成为今后超高速运算的计算机芯片导热板,也可以用于发动机和火箭等各种高温部件的防护材料。碳纳米管的热学性能不仅与组成它的石墨片本质有关,而且与其独特的结构和尺寸有关。石墨的内平面热导率仅次于一定形式的掺杂金刚石。碳纳米管反映了石墨的内平面特性,故而它的热导率非常高^[62]。单独一根多壁碳纳米管的室温热导率预计达 $3000\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,单独一根单壁碳纳米管室温热导率达 $6000\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,而单壁碳纳米管束的室温热导率大于 $200\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[63]。碳纳米管被认为是目前世界上最好的导热材料。Ning等^[64]的研究发现在 SiO_2 的基体上添加碳纳米管,材料的热扩散率和热导率随着碳纳米管质量分数的增加而增大,在 650°C 含 $10\text{vol}\%$ 碳纳米管的 SiO_2 的热扩散系数和热导率分别提高了 16.3% 和 20.6% 。

(7) 吸波性能 碳纳米管是一种新兴的纳米吸波材料,与传统的吸波剂相比,结构上具有很高的比表面积和长径比;性能上具有很高的导电、导热性能。由于其直径和螺旋角不同,碳纳米管表现出金属和半导体特性,特别是碳纳米管拥有特殊的螺旋结构和手征性,这将产生特殊的电磁效应^[65-68],具有高频宽带电磁波吸收特性。人们可利用这一特性着手研

究在军事隐形、蓄能、吸波等方面的应用^[69-71]。美国密执安州立大学的戴维·托姆尼克^[72]利用有细小筛孔的碳纳米管,将其固定在一层薄的环氧树脂基体中,制成了有高度导电性和吸收雷达波的复合材料板,并用它制成隐形飞机的蒙皮,可防止隐形飞机遭遇雷击。现在 B-2 隐形飞机制造商波音公司正在试验这种碳纳米管制成的防雷电蒙皮。

(8) 化学性能 在催化研究方面,碳纳米管已被用于分散和稳定纳米级的金属小颗粒。由碳纳米管制得的催化剂可以改善多相催化的选择性。Louv^[73]曾报道了直接用碳纳米管做催化剂分解 NO,在 873K 有 100% 的转换率。

另外,碳纳米管的直径处于纳米级,长度则可达数微米至数毫米,因而具有很大的长径比,是准一维的量子线。利用这种一维中空的结构作模板,对其进行填充、包裹和空间限制反应,可合成其他一维纳米结构的材料。有人利用碳纳米管的管状腔进行管道有机合成,预言在有机合成、生物化学以及制药化学领域有重要意义。

1.3 碳纳米管的制备与应用

1.3.1 碳纳米管的制备及处理

碳纳米管的制备方法很多,到目前为止,人们尝试了多种制备方法,如石墨电弧法、热解法、激光蒸发法、等离子体法、化学气相沉积法(催化分解法)等^[74-80]。其中,电弧放电(Arc Discharge)、激光蒸发(Laser Ablation)和化学气相沉积(Chemical Vapor Deposition, CVD)是碳纳米管的主要制备方法。

电弧放电法是用含金属催化剂的石墨棒作阳极,通过电弧放电在阴极上沉积出碳纳米管的方法。电弧放电制备碳纳米管的方法及设备与制备 C60 的方法和设备都比较相近。在惰性气体保护及金属催化剂的作用下,加热至 3000℃ 以上,通过石墨电极直流放电而产生。石墨电弧放电是最早发现碳纳米管的方法,由于成本比较低,故一直受到研究者的关注。

激光蒸发法的机理与电弧放电法类似,主要是将一根金属催化剂/石墨混合的石墨靶放置于一长形石英管中间,该管则置于一加热炉内。当炉温升至 1200℃ 时,将惰性气体充入管内,并将一束激光聚焦于石墨靶上。石墨靶在激光照射下将生成气态碳,这些气态碳和催化剂粒子被气流从高温区带向低温区,在催化剂的作用下生长成碳纳米管^[81]。

上述两种方法都需要将含碳原料的固态母体(碳棒或碳靶)加热到极高的温度使其蒸发,再对碳产物进行收集。产物中除了碳纳米管外,往往还含有富勒烯、石墨微粒、无定形碳和其他形式的碳纳米颗粒等副产品。加工后的样品需要进一步的提纯并使其在有机溶剂中形成悬浊液,以便下一步将其沉积在衬底表面形成所需的纳米结构。而加工过程的高温以及其后连续提纯工序中使用的强氧化剂、超声波将不可避免地造成碳纳米管结构上的缺陷(Defect),并改变其电子特性。这两种方法的共同缺点是制得的碳纳米管纯度较低,易缠结^[82]。

相比之下,CVD 法是一种发展比较成熟的制备碳纳米管特别是 SWNTs 的技术。该技术的基本原理是以含碳气体(一般为烃类气体或 CO)为给料气体(Feedstock)供给碳源,在金属催化剂(过渡金属如 Fe、Co、Mo、Ni 等及其氧化物)的作用下直接在衬底表面裂解合成出 SWNTs。由于制备时温度较低(一般控制在 500 ~ 1000℃),生成的 SWNTs 缺陷较少,同时设备简单、产率较高、条件易控,因而 CVD 技术有着很好的工业化前景。研究表明,通过

施加电场^[83,84]和控制给料的气流方向^[85,86],可以对SWNTs的生长方向进行控制;而通过控制作为催化剂的纳米颗粒尺寸大小,可以控制合成的SWNTs的直径范围^[87]。

各种制备方法都有优缺点,上述方法制备出的碳纳米管都不同程度地含有无定形碳以及反应中所用的催化剂颗粒等杂质,并存在缺陷、弯曲、粘连、取向杂乱等不利碳纳米管与基体材料复合的问题,这些问题的存在影响了碳纳米管的性能,因此碳纳米管的后续处理不容忽视。碳纳米管的后续处理有提纯、分离、减薄等。目前,常用的提纯方法有氧化法、过滤法、气相沉积法、离心分离法。相对而言,氧化法比较理想,其基本思想是:因碳纳米管两端活性较强,所以氧化先从端口开始,由于端口长度与纳米杂质粒子及无定形碳的长度相差几个数量级,因此,在相同的速度下氧化,杂质粒子和无定形碳先被氧化掉,最后只剩较为纯净、甚至被打开端口的碳管。

另外,提纯方法也可以分为物理法和化学法两大类。

物理法是根据碳纳米管与杂质的物理性质的不同这一特点,主要指利用超声波降解、离心、沉积和过滤而将其分离。物理法对于提纯单壁碳纳米管是一种有效的方法。

化学法主要是用碳纳米管与杂质的氧化速度不同而除去杂质来提纯碳纳米管。其中常用的氧化剂有空气、硝酸、混酸、重铬酸钾等,或者几种氧化剂相结合且分步来氧化提纯碳纳米管。其基本原理为优先氧化碳纳米管管壁周围悬挂的五元环和七元环,而没有悬挂键的六元环需要较长时间才能被氧化。当碳纳米管的封口遭到破坏,由六元环组成的管壁被氧化的速率十分缓慢,而碳颗粒则一层层被氧化,最后只剩下碳纳米管,从而达到提纯的目的^[88]。

1.3.2 碳纳米管的应用

由于碳纳米管独特的电子结构及物理化学特性,碳纳米管被认为是一种性能优异的新型功能材料和结构材料,它在各个领域中的应用已引起各国科学家的普遍关注。

(1) 高强度纤维材料 碳纳米管的抗拉强度和韧性在目前所有的材料中是最高的。5万个单壁碳纳米管并排起来才有人的一根头发那么宽,被科学家称为未来的“超级纤维”,是一种非常好的纤维材料,其性能优于当前任何纤维,碳纳米管中C—C键,是自然界中已知最强的化学键^[89]。碳纳米管作为纳米增强纤维,具有理想的力学性能,使其具有许多潜在的应用价值,例如用做扫描隧道显微镜(SPM)及原子力显微镜(AFM)的探针^[90]。H. J. Dai等最早尝试了碳纳米管SPM针尖的制备。他们用化学粘合剂将微米长度的多壁碳纳米管粘在AFM硅针尖上,在tapping模式下扫描达到了极高的分辨率。J. H. Hafner等则在沉积有Fe/Mo催化剂颗粒的AFM硅针尖上利用CVD技术,获得了质量更高的SWNTs针尖^[91]。也有人指出,可以利用碳纳米管的高强度,制备碳纳米管防弹衣而用于军事领域,或用它制成设想中的太空电梯,成为将来人们到太空旅游的工具。

(2) 碳纳米管单分子发光元件 IBM宣布成功开发出了由单分子碳纳米管构成的发光元件,该发光元件的尺寸为世界最小,制造成功可电控的元件,这将推动碳纳米管在纳米级电子工程学和光元件领域的应用研究。IBM开发的发光元件为直径1.4nm的纳米管状单分子。研究小组已确认其可发出波长1.5 μm 的光。“这一波长的光广泛应用于光通信领域,极具应用价值”(IBM)。“由于直径不同的纳米管会产生波长不同的光,因此有望应用于其他领域”。研究小组将该发光元件嵌入引脚晶体管内部,并在晶体管栅极部分施加低电压后,在纳米管的两端(源极和漏极之间)产生了电流。由于这是在同时具有双极性的元件上进行

的,就能够同时向一个碳纳米管的源极中注入负电荷(电子),向漏极中注入正电荷(空穴)。当电子和空穴在纳米管中相遇时,电荷发生中和后就会发光。

由于这一发光元件是一种晶体管,因此可通过控制栅极上的电压来实现开关切换。“由于能够对单个纳米管的发光进行电控,因此可以详细分析像纳米管这样的一元材料的光物理性质”(IBM)。利用发光现象进一步研究碳纳米管的电气特性,将能够加快纳米管在电气和光学领域中的应用开发。由于纳米管发光元件能够相互接合,并可以嵌入到碳纳米管和半导体电子元件中,因此有可能在电子和光电子领域开辟新的应用前景。

(3) 储氢材料 碳纳米管具有独特的晶格结构和较大的比表面积,其储氢能力远高于传统的储氢材料。Dillon 等^[92]认为碳纳米管是一种可用于氢燃料电池汽车的储氢材料。碳纳米管是直径非常细的中空管状纳米材料,它能够大量地吸附氢气,成为许多个“纳米钢瓶”。研究表明,约 2/3 的氢气能够在常温常压下从碳纳米管中释放出来。据预测,不久后就可以生产出氢气汽车,只需携带 1.5L 左右的储氢纳米碳管,即可行驶 500km。Zhou、Stobinski 等^[93-96]分别对氢气在碳纳米管管壁上的吸附机理进行了研究,发现氢分子在碳纳米管上的吸附行为主要发生在碳纳米管的内表面,且碳纳米管结构、温度等条件均能影响吸附效果,因此改变上述条件会对碳纳米管的储氢性能产生重要影响。

(4) 吸波材料 纳米粒子尺度(1~100nm)远小于红外线及雷达波波长,因此纳米微粒材料对红外及微波的吸收性较常规材料强。随着尺寸的减小,纳米微粒材料具有比常规粗粉体材料大 3~4 个数量级的高比表面积,随着表面原子比例的升高、晶体缺陷增加、悬挂键增多,容易形成界面电极极化,高的比表面积又会造成多重散射。另外,部分碳纳米管具有特殊的螺旋结构和手征性,这都导致碳纳米管具有高的吸波性能^[97]。美国专利^[98]报道了在树脂中添加质量分数为 1.5%、长径比大于 100 的碳纳米管,这种厚度为 1mm、密度为 1.2~1.4g/cm³ 的薄膜材料对 20kHz~1.5GHz 的宽频电磁波具有较好的吸收性,能够吸收 86% 的 1.5GHz 的电磁波。该材料在民用领域具有广阔的应用前景,可用于防止电子仪器造成的电磁辐射污染。

(5) 场发射器件材料 由于碳纳米管的尖端具有纳米尺度的曲率半径,在相对较低的电压下就能够发射出大量的电子,因此碳纳米管呈现出优良的场致发射特性,非常适合于用作各种场致发射器件的阴极。Matsumoto 等在直径为 20~30mm 的硅尖端催化生长单壁碳纳米管,并将其用于场发射研究,实验结果表明单壁碳纳米管发射极的发射阈值仅为传统硅发射极的 1/50~1/10。J. M. Bonard 等的工作表明了碳纳米管作为场发射材料的巨大优势^[99]。2000 年,我国西安交通大学朱长纯教授领导的课题组,成功研制出基于碳纳米管场发射特性的平板显示器样品^[100],标志着我国在这一领域的研究工作取得了重大进展。直径细小的碳纳米管可以用来制作极细的电子枪,在室温及低于 80V 的偏置电压下,即可获得 0.1~1 μ A 的发射电流。另外,开口碳纳米管比封闭碳纳米管具有更好的场发射特性。与目前的商用电子枪相比,碳纳米管电子枪具有尺寸小、发射电压低、发射密度大、稳定性高、无需加热和无需高真空等优点,有望在新一代冷阴极平面显示器中得到应用。

碳纳米管作为一种新兴的材料,由于人们对它的研究还不够彻底,在很多领域的研究还有待于深入。但可以预见,随着人们对碳纳米管认识的不断提高,碳纳米管这种准一维纳米纤维将真正融入人们的生活,带来一场人类生活方式的巨大变革。