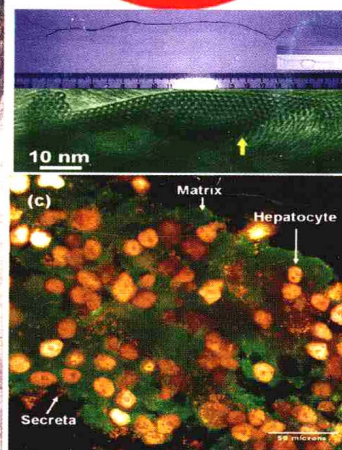
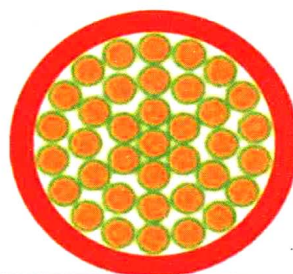


微纳材料及加工前沿方向研讨会 论文集 (2006年6月30日 北京)



清华大学机械工程系
先进成形制造教育部重点实验室

“微纳材料及加工” 前沿方向研讨会 论文集

清华大学机械工程系
先进成形制造教育部重点实验室
2006 年 6 月 30 日 北京

序 言

进入新世纪以来,机械与制造科学总体上呈现出更加交叉与综合的发展趋势,表现出微型精密化、数字智能化、高效清洁化、柔性集成化等特点,在制造领域出现了微纳制造、生物制造和微电子制造等新领域;国家自然科学基金委员会(机械学科)已明确将“微纳机械学与微纳制造中的重大科学问题”列为机械与制造科学“十一五”重大研究计划(重大项目资助领域),将“精密、高效、清洁成形及加工制造新技术中的科学问题”列为重点项目资助领域(见学科发展战略研究报告 2006—2010,机械与制造科学,国家自然科学基金委员会工程与材料科学部,科学出版社,2006);清华大学机械工程系早在上世纪 90 年代初就开始进行以碳纳米材料制备与加工为代表的微纳材料研究,先后在纳米材料制备及应用、材料的微加工技术、基于微纳材料的表面处理、生物微纳材料加工及输送、超导带材的微成形、微连接技术等方面取得重要的成果,直接合成了呈自组装生长的、迄今最长的单壁和双壁碳纳米管长丝,以碳纳米管长丝为灯丝制成了电灯泡,发光效率比相同温度的钨丝电灯泡高 40%,仅在碳纳米管宏观体的研究中,就发表了被 Sci 收录的论文 107 篇,被他人引用 1096 次,在 Science 上发表论文(2002 年,影响因子为 31.853),单篇引用 164 次,在超长碳纳米管制备方面的研究成果得到国家科学技术学术著作出版基金和清华大学出版社高水平学术专著基金的资助出版了两部学术专著。我系在“微纳材料及加工”方面的研究,先后得到国家自然科学基金、863 项目、国防预研基金、北京市自然科学基金等近 20 个项目的资助,已获得 2005 年教育部提名国家科学技术奖自然科学一等奖,获得约 10 项国家发明专利和一项美国专利,并有一项发明专利成功转让给美国在 Nasdaq 上市的 NanoPolaris 公司;近年来在高温超导带材的微成形和微连接、生物材料成形的微加工及输送等交叉领域的研究也取得重要进展和成果。

本学科近年来在“微纳材料及加工”这一国际上最活跃的领域从事研究的科研人员,有教授 11 人,副教授 7 人,其中有博士学位的年轻学者 14 人,在这一领域已培养博士 18 人、硕士 30 余人,其中有两篇博士论文分别在 2004 和 2005 年获得全国百篇优秀博士论文称号。

新筹建的先进成形制造教育部重点实验室也将“微纳材料及加工”列为重要的发展方向之一,希望在开展国际学术前沿领域研究的同时,结合我们已有的工作基础,开展有特色的基础和应用研究,特别强调学术研究的前沿性、学科方向的交叉性、研究成果的实用性,力使我系在这方面的研究独树一帜,形成具有鲜明特色的新方向。

这次“微纳材料及加工”前沿方向研讨会的会议主题为:

- ▶ 纳米材料制备及应用
- ▶ 材料的微纳成形技术
- ▶ 生物材料的微加工技术

希望通过这次学术研讨会,在学术指导委员会的指导下,达到以下几个目标:(1)充分展示我系在微纳材料及加工方面的研究成果,结合我系的研究基础凝炼出有特点的方向;(2)在已有基础上,加强学科交叉的集成,突出重点,以取得更多的标志性、创新性成果;(3)加速整合队伍和培养学术研究杰出人才,通力合作,形成微纳材料及加工方面的、具有创新精神的研究群体。

机械工程系主任
先进成形制造教育部重点实验室主任
长江学者



2006 年 6 月 18 日

目 录

主题 1: 纳米材料制备及应用

碳纳米管的可控生长	1
韦进全 王文祥 李传刚 贾 怡 舒勤科 常建国 王昆林 王志诚 骆建彬 吴德海	
碳纳米管的性能与应用研究	9
吴德海 韦进全 王文祥 李传刚 贾 怡 舒勤科 常建国 顾之毅 陈 曦 王昆林	
拾取法单壁碳纳米管原子力显微镜针尖的制备	20
梁 吉 徐化明 王 锐 国立秋	
金属纳米材料制备及功能组装与应用	31
姚可夫	
块体非晶合金及其微纳米成形性能	35
姚可夫	
碳纳米管改性粉末橡胶复合材料的制备与性能研究	40
朱跃峰 周湘文 梁 吉	
电场操控碳纳米管定向排列大块复合材料制备与性能研究	47
朱跃峰 张 婵 石 磊 纪立军 梁 吉	
碳纳米管/炭复合材料研究进展	56
巩前明 李 志 梁 吉	
金属粉末的微纳米颗粒复合与整形技术	67
盖国胜 杨玉芬	

主题 2: 材料的微纳成形技术

宏域微成形原理及铋系高温超导带材的节能高效加工	73
曾 攀 雷丽萍 赵迎红 方 刚	
微连接技术的应用与研究	84
常保华 都 东 周运鸿	
多芯 Bi 系高温超导带材的扩散连接技术及宏域微连接	93
邹贵生 吴爱萍 白海林 胡乃军 王延军	
动态压扭复合技术在微纳米材料研究中的应用	99
李红克 史清宇	
薄膜卷覆法连接一维双壁碳纳米管宏观体及接头的激光处理实验研究	104
龚 涛 张 勇 刘文今 钟敏霖 王昆林 吴德海	

主题 3：生物材料的微加工技术

细胞直接三维受控组装	113
颜永年 王小红 熊卓 林峰 吴任东 刘海霞	
生物材料和细胞的飞秒激光微纳加工	129
姚睿 张人佶 林峰 颜永年	
合成生物材料纳米纤维结构的制备	134
殷德政 张人佶 熊卓 颜永年	
激光引导直写技术及其在生物制造中的应用	141
林峰 颜永年 张人佶 陈立峰 韩建栋	
生物材料尖笔直写微纳成形技术	147
吴任东 刘丰 张人佶 何飞	

碳纳米管的可控生长

韦进全 王文祥 李传刚 贾怡 舒勤科 常建国 王昆林 王志诚 骆建彬 吴德海
(清华大学机械工程系, 先进成形制造教育部重点实验室)

1. 前言

碳纳米管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中空管, 是最具典型的一维纳米材料。由于具有独特结构, 优异性能以及广阔的潜在应用前景而引起科学家们的广泛关注。研究表明碳纳米管的电学、光学、力学等性能与其几何结构和表面状态密切相关, 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。制取碳纳米管是研究其结构、性能及其应用的基础, 因此, 研究碳纳米管的可控生长对其性能研究和实际应用具有重要意义。稳定地、批量地制取高质量、高纯度的单壁碳纳米管是人们追求的目标。合成碳纳米管是研究其性能和应用的基础, 可以合成特定结构和排列的碳纳米管就可以研究其性能和应用。

经过科学家们的不懈努力, 现已经开发出多种可以用于合成单壁碳纳米管的方法, 例如电弧法^[1,2]、激光蒸发法^[3], 化学气相沉积法(又称催化裂解法)^[4], 太阳能法^[5]以及火焰法^[6]等等。这些方法都可以获得一定数量和纯度的碳纳米管, 但是, 化学气相沉积法因其设备简单、最可能实现工业化生产, 并且可以合成各种类型的碳纳米管以及定向排列的碳纳米管阵列, 而成为目前研究最广泛的碳纳米管合成方法。

2. 研究现状

采用化学气相法, 既可以合成单壁碳纳米管、双壁碳纳米管、定向多壁碳纳米管, 还可以合成定向单壁碳纳米管。催化裂解法是可以批量生产碳纳米管的最好方法。清华大学的 Wei F 研究小组^[7]采用流化床法获得了 50 kg/day 的多壁碳纳米管, 是迄今报导合成碳纳米管的最高产量, 表明催化裂解法可以实现碳纳米管产业化生产。但是由于碳纳米管在生长过程中相互缠绕, 而形成直径为微米量级的碳纳米管团簇, 因而非常难以分散, 影响了其性能和应用。化学气相沉积法是目前最有效的制取定向碳纳米管阵列的方法^[8,9]之一。Wei BQ 等人^[10]通过改变硅片上二氧化硅薄膜的厚度, 在同一次生长过程获得多个方向多壁碳纳米管, 而 Cao AY 等人^[11-13]则实现了定向碳纳米管生长位置、方向和长度的可控。日本的 Iijima 小组^[14]采用催化裂解法中引入了少量的水蒸气, 增强催化剂的活性, 成功地合成了厚度达 2.5 mm 的定向排列的单壁碳纳米管阵列, 取得了制取单壁碳纳米管阵列历史性的突破。他们发现, 很小浓度的水蒸气(20~500 ppm)可以刺激单壁碳纳米管的快速生长

(速率高达 $250\ \mu\text{m}/\text{min}$)，单壁碳纳米管在生长时相互支撑，因而形成定向排列的单壁碳纳米管阵列。图 1 为在硅片上生长的定向单壁碳纳米管膜的照片，定向单壁碳纳米管膜的厚度达到 $2.5\ \text{mm}$ (图 1b)，与火柴头的直径相当 (图 1a)，通过扫描电镜 (图 1c) 和透射电镜的观察发现 (图 1d 和 e)，由于催化剂的效率很高，因此产物中单壁碳纳米管的纯度非常高，单壁碳纳米管的直径约为 $2\ \text{nm}$ 。从图 1e 可以看出，单壁碳纳米管膜中的碳纳米管相互之间是独立的，这与用其他方法合成的碳纳米管明显不同 (通常自组织形成单壁碳纳米管束)。

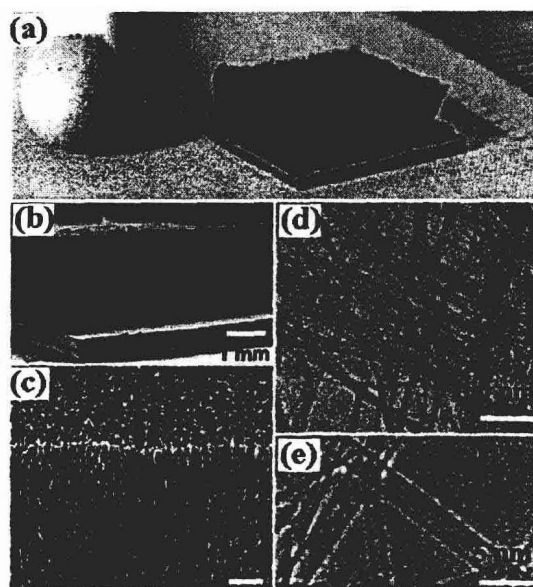


图 1 水辅助催化合成定向碳纳米管膜

(a)定向碳纳米管膜的宏观照片 (b)低倍 SEM 照片 (c)高倍 SEM 照片 (d)TEM 照片 (e)HRTEM 照片

3. 本课题组的相关研究工作及进展

本研究小组较早开展化学气相沉积法合成碳纳米管研究，下面将介绍在碳纳米管可控生长的研究工作。

3.1 直接合成了超长单壁碳纳米管长丝

采用立式浮动催化裂解法正己烷为碳源、二茂铁为催化剂，噻吩为添加剂可以合成超长单壁碳纳米管。单壁碳纳米管从进入反应区开始生长，并且在载气的带动下沿着反应区移动，与此同时，随着碳源的不断进给，单壁碳纳米管不断生长，充分利用了反应区的长度，直接合成了长度达 $40\ \text{cm}$ (接近整个反应区的长度) 的单壁碳纳米管长丝^[15]。这是迄今靠自组织直接合成最长的、连续的单壁碳纳米管。由于碳源时连续供给，因此单壁碳纳米管可以形成连续的长丝，这区别于采用其他方法合成的靠 van der Waals 力连接的单壁碳纳米管长丝。

图 2 为单壁碳纳米管长丝的宏观照片和高分辨透射电镜照片。碳纳米管长丝具有良好的韧性，可以随意弯折，如图 2 中的插图所示。在高分辨透射电镜下，发现碳纳米管长丝由高纯度的单壁碳

纳米管组成，其直径主要分布在 1.1~1.5 nm 附件，而长丝中，单壁碳纳米管的纯度可达 85 wt%。

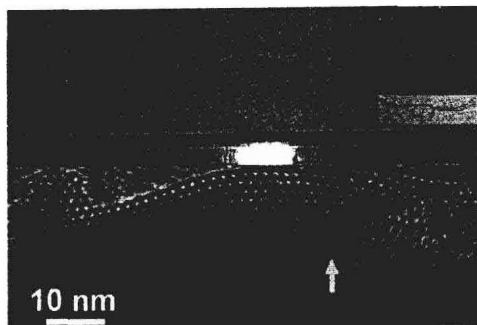


图 2 单壁碳纳米管长丝的宏观照片（上）和高分辨透射电镜照片（下）

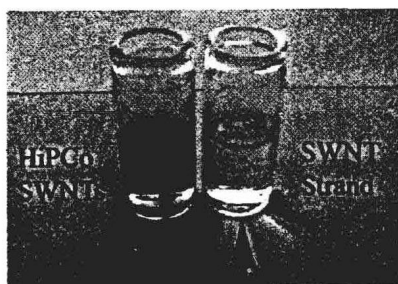


图 3 普通单壁碳纳米管（左）与单壁碳纳米管长丝（右）在酒精溶液中超声 30 min 后的宏观照片

由于碳纳米管长丝是靠 C-C 键自组织而成的，因此在酒精中长时间超声处理都无法分散，而是卷曲形成碳纳米管团（如图 3 中的箭头所示），超声后，碳纳米管还可以舒展成长丝^[16]。而对于非自组织形成的单壁碳纳米管在酒精溶液中，很容易就可以超声分散（如图 3 左侧烧杯所示）。

3.2 直接合成宏观的双壁碳纳米管长丝和薄膜

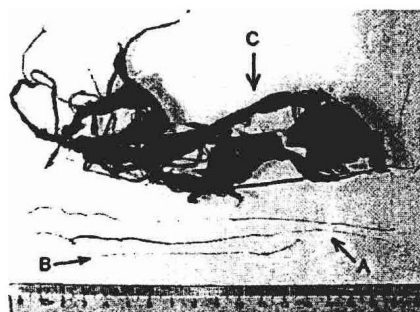


图 4 双壁碳纳米管长丝和薄膜的宏观照片

采用卧式催化裂解法，以二甲苯为碳源，二茂铁为催化剂，硫为添加剂，当把硫与铁的摩尔比控制在 1:10 时，可以合成双壁碳纳米管长丝和薄膜^[17]。图 4 为双壁碳纳米管长丝和薄膜的宏观照片。图 4 中，箭头 A, B 所指分别为长 35 cm 和 10 cm 的双壁碳纳米管长丝，而产物中更多是碳纳米管薄膜，如箭头 C 所指。双壁碳纳米管薄膜是由大量、长度厘米量级的双壁碳纳米管束组成的，可以分离成更小的薄膜或者细丝。双壁碳纳米管长丝和薄膜都可以随意弯曲和折叠，具有良好的柔韧性。实验发现，反应溶液进给速率较小，有利于获得双壁碳纳米管长丝；进给速率较大时，产物中很少

有双壁碳纳米管长丝存在。

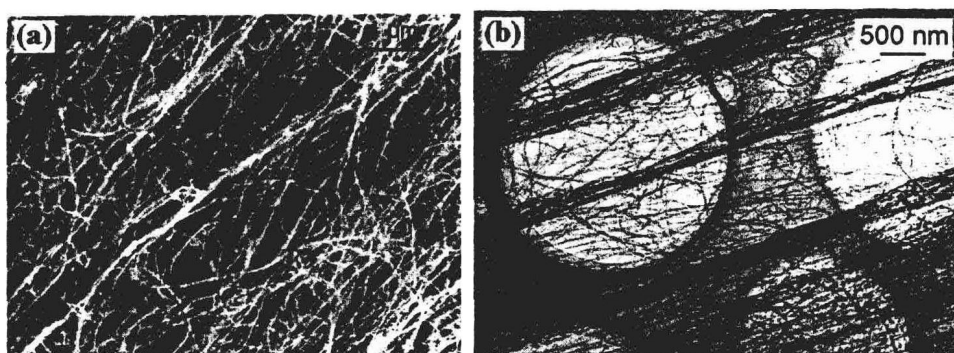


图5 制备态下双壁碳纳米管膜的(a)扫描电镜和(b)透射电镜照片

图 5a 和 5b 分别为制备态下双壁碳纳米管薄膜的扫描电镜和透射电镜照片。结果表明，薄膜由大量形态也较平直的双壁碳纳米管束组成，大部分双壁碳纳米管束沿一定方向排列，但是由于载气流量的作用，双壁碳纳米管束也发生弯曲。样品中，碳纳米管的纯度很高，杂质量很少，双壁碳纳米管的纯度可以高达 90% 以上。双壁碳纳米管束的长度很长，通常可达厘米量级，这可能与双壁碳纳米管的快速生长有关。

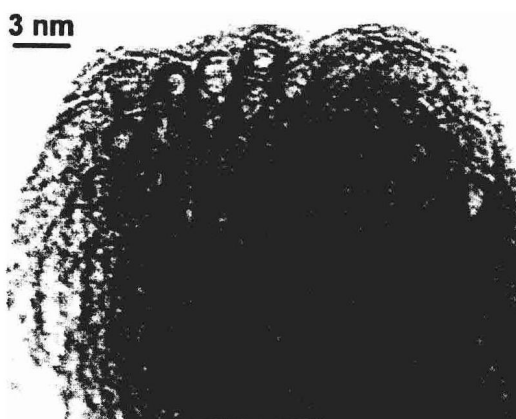


图6 双壁碳纳米管的高分辨透射电子显微镜照片

图 7 为双壁碳纳米管的高分辨透射电子显微镜照片，可以清晰看出双壁碳纳米管的双层管状结构。双壁碳纳米管的内外层直径分别分布在 0.7~2 nm 和 1.4~2.8 nm，其内外层间距为 0.34~0.4 nm。双壁碳纳米管通常自组织排列成平面三角晶。可以看出双壁碳纳米管的内层直径与单壁碳纳米管的直径分布相近，而外层直径仅比单壁碳纳米管的稍大，由此可以预计双壁碳纳米管将具有与单壁碳纳米管相近似的性能。另外，由于双壁碳纳米管存在内外层管之间的相互作用，而对其电子能带结构产生影响，因此，双壁碳纳米管又将具有自身独特的优异性能。

3.3 基本实现对碳纳米管层数的控制

采用卧式催化裂解法合成双壁碳纳米管时发现，催化剂中的硫含量不但对碳纳米管的产量有明

显的影响,更重要的是硫浓度还决定了碳纳米管的层数。通过精确控制催化剂中的硫浓度,可控地合成了层数为 1~5 层碳纳米管宏观薄膜和长丝,结果如图 7 所示。当催化剂中硫浓度较低,如 $S/Fe=0.02\sim0.05$ 时,产物中主要为单壁碳纳米管。当催化剂中硫浓度适中如 $S/Fe=0.1\sim0.12$ 时,产物中双壁碳纳米管占优。而在较高硫浓度下,如 $S/Fe=0.15\sim0.25$ 时,产物中出现了较多的三壁碳纳米管,并且可以观察到层数较少的多壁碳纳米管。由此,通过精确控制催化剂中的硫浓度,基本实现了碳纳米管层数的可控生长。实验还发现碳纳米管的层数 ≤ 3 时,碳纳米管的最外层直径较小(<3.5 nm),而当层数 ≥ 4 时,碳纳米管的最外层直径明显增加,这对深入认识碳纳米管层数控制的生长机制提供了有力的依据。

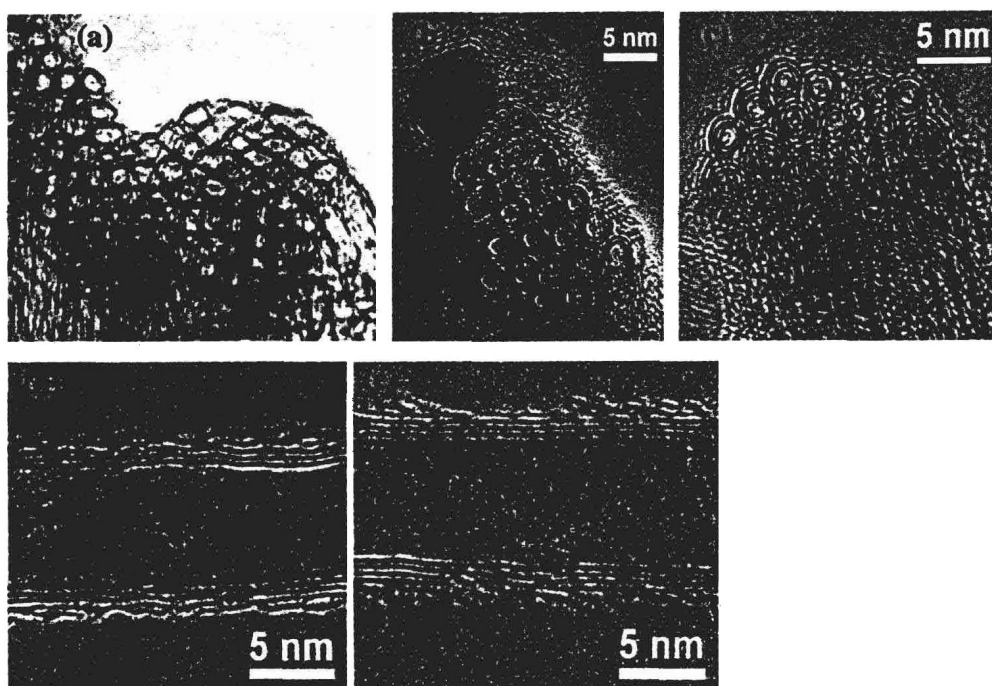


图 7 层数分别为 1~5 的碳纳米管的高分辨透射电镜照片

另外,通过精确控制工艺参数,可以实现对定向碳纳米管的膜厚、直径分布、定向排列程度等进行控制,同时还可以控制定向碳纳米管生长的位置和方向,这对定向碳纳米管膜的性能和应用研究提供了很大帮助。

3.4 可控地合成定向碳纳米管膜

采用催化裂解法,以二甲苯为碳源,二茂铁为催化剂,在石英基体上合成了超长定向碳纳米管阵列^[18]。通过精确控制反应参数,使得在催化剂颗粒始终在碳纳米管开口处沉积,从而促进碳纳米管的快速生长,获得超长定向碳纳米管阵列,定向碳纳米管膜的最大面积可达 500 cm^2 。图 8a 和 b 分别为超长定向碳纳米管膜的低倍和高倍的扫描电镜照片。可以看出定向碳纳米管阵列的厚度可达 6 mm,碳纳米管连续性很好,这是迄今合成最厚的连续的定向碳纳米管膜。从高倍扫描电镜可以看出,定向碳纳米管具有良好的排列,纯度很高。定向碳纳米管膜的平均生长速率可以高达 $50\text{ }\mu\text{m/min}$,这是定向多壁碳纳米管膜最高的平均速率。

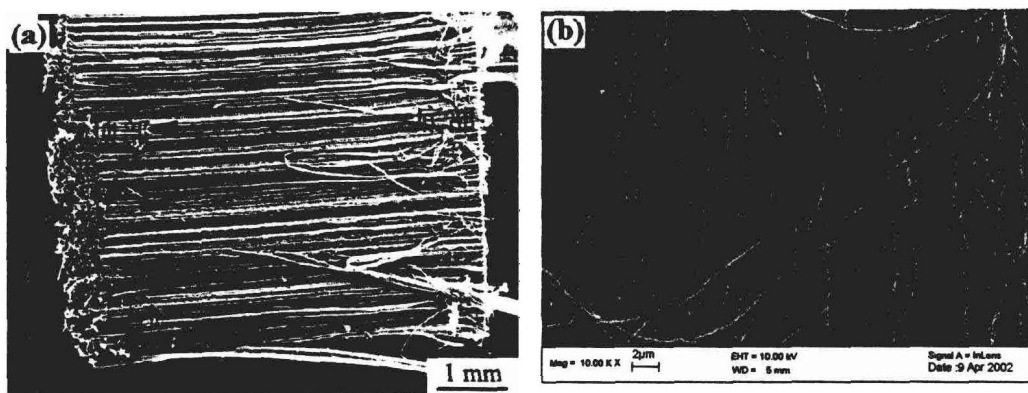


图8 超长定向碳纳米管膜的扫描电镜照片 (a)低倍 (b)高倍

3.5 实现在薄壁碳纳米管原位填充铁纳米线

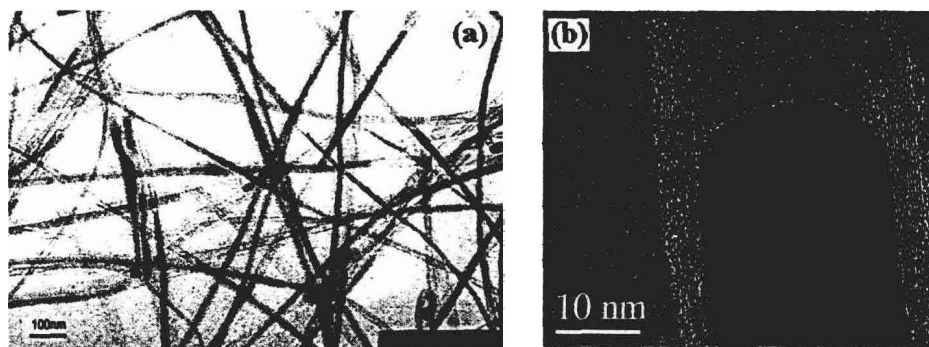


图9 填充了铁纳米线的薄壁碳纳米管的(a)透射电镜和(b)高分辨透射电镜照片

采用定向碳纳米管膜的制取工艺,通过改变碳源种类,控制碳纳米管的生长速率,使得碳纳米管的生长速率与铁纳米线的生长速率相当,从而基本实现了原位共生铁纳米线在薄壁碳纳米管的生长。图9为内填铁纳米线的大中空薄壁碳纳米管薄膜的透射电镜(TEM)和高分辨透射电镜(HRTEM)照片。从图9a可以看出,样品主要由内填铁纳米线的薄壁碳纳米管组成,其中80%的碳纳米管都填有铁纳米线,碳纳米管内填铁纳米线的连续性很好,铁大多数呈细长线状而非颗粒状或球状填充在薄壁碳管的内腔。从图9b可以看出,铁纳米线为单晶的 α -Fe,而对于层数较多、管壁较厚的碳纳米管内腔,有时也发现 γ -Fe的纳米线。碳纳米管的直径约20~50 nm,薄壁碳纳米管的平均壁厚约5 nm,薄壁碳纳米管的平均层数约5~15层,碳纳米管的外径与壁厚的比值达5~10,这比普通的厚壁碳纳米管(1~3)明显增大。有时甚至可以发现仅由2层碳纳米管包覆直接为20 nm的铁纳米线。原位填充的铁纳米线长度大多是在2 μ m以上。并且,本工艺制备出的内填铁纳米线的薄壁碳纳米管的石墨化程度高,管身平直,杂质很少。内填铁纳米线薄壁碳纳米管在量子导线、微纳米电子器件、高密度磁记录材料和微波吸收等领域有着非常广泛的应用前景。

4. 展望

碳纳米管的合成是其性能和应用研究的基础。尽管我们已经在碳纳米管的可控生长上取得了一定进展,但是,尚未能随心所欲地合成碳纳米管、未能实现精确控制碳纳米管直径、层数,乃至螺旋角。可控地合成碳纳米管依然是碳纳米管得以实际应用的瓶颈。因此,对具有特定几何结构碳纳米管的控制生长、制备出更长的、晶格结构更完备的碳纳米管宏观体,可控地合成定向单壁碳纳米管以及大规模地合成单壁、双壁和多壁碳纳米管,依然成为未来研究碳纳米管的热点课题,并且随着对碳纳米管研究的深入,这些问题终将得以很好解决,这将大大促进具有优异性能和诱人应用前景的碳纳米管的实际应用。

参考文献

- [1] Iijima S, Ichihashi T, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature*, 1993, 363:603-605
- [2] Bethune DS, Kiang CH, de Vries MS, et al, Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls, *Nature*, 1993, 363:605-607
- [3] Guo T, Nikolaev P, Thess A, et al, Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, 243: 49-54
- [4] Dai HJ, Rinzler AG, Nikolaev P, et al, Single-walled produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, 260:471-475
- [5] Journet C, Bernier P, Production of carbon nanotubes, *Appl. Phys. A-Mater.*, 1998, 67: 1-9
- [6] van der Waals RL, Ticich TM, Curtis VE, Diffusion flame synthesis of single-walled carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, 323: 217-223
- [7] Wang Y, Wei F, Luo GH, et al, The large-scale production of carbon nanotubes in a nano-agglomerate fluidized-bed reactor, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, 364: 568-572
- [8] Tanemura M, Iwata K, Takahashi K, et al, Growth of aligned carbon nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition: Optimization of growth parameters, *J. Appl. Phys.*, 2001, 90: 1529-1533
- [9] Lee CJ, Lyu SC, Cho YR, et al, Diameter-controlled growth of carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, 341: 245-249
- [10] Wei BQ, Vajtai R, Jung Y, et al., Organized assembly of carbon nanotubes - Cuning refinements help to customize the architecture of nanotube structures, *Nature*, 2002, 416: 495-496
- [11] Cao A, Baskaran R, Frederick MJ, et al., Direction-selective and length-tunable in-plane growth of carbon nanotubes, *Adv. Mater.*, 2003, 13: 1105
- [12] Cao AY, Ajayan PM, Ramanath G, et al., Silicon oxide thickness-dependent growth of carbon nanotubes, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84: 109-111

- [13] Cao AY, Ajayan PM, Ramanath G, Assembly of mm-scale macrobridges with carbon nanotube bundles, *Appl. Phys. Lett.* 2003, 83: 356-358
- [14] Hata K, Futaba DN, Mizuno K, Namai T, Yumura M, Iijima S, Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes, *Science*, 2004, 306 (5700): 1362-1364
- [15] Zhu HW, Xu CL, Wu DH, et al, Direct synthesis of long single-walled carbon nanotube strands, *Science*, 2002, 296: 884-886
- [16] Wei BQ, Vajtai R, Choi YY, et al., Structural characterizations of long single-walled carbon nanotube strands, *Nano Lett.*, 2002, 2:1105-1107
- [17] Wei JQ, Jiang B, Wu D H, Wei B Q, Large scale synthesis of long double-walled carbon nanotubes, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108: 8844-8847
- [18] Zhang XF, Cao AY, Wei BQ, et al., Rapid growth of well-aligned carbon nanotube arrays, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, 362: 285-290

碳纳米管的性能与应用研究

吴德海 韦进全 王文祥 李传刚 贾怡 舒勤科 常建国

顾之毅 陈曦 王昆林 王志诚 刘文今 骆建彬 郑明新

(清华大学机械工程系, 先进成形制造教育部重点实验室, 北京 100084)

1. 引言

碳纳米管在力学、电学、热学等方面具有优异的性能, 自从其发现以来, 人们就一直在探索碳纳米管的应用, 并取得了一定进展, 但是, 这些应用研究还仅限于实验室阶段, 迄今尚未有碳纳米管实际应用的实例。下面就碳纳米管在复合材料、电子器件、场发射材料和气敏传感器等潜在应用研究进行简单的介绍。

碳纳米管的尺寸处于纳米量级, 长径比大, 而且具有极高的轴向抗拉强度, 是钢的 100 倍, 而密度只有钢的 $1/6$ 。单壁纳米碳管可承受扭转变形, 并且应力卸除后可完全恢复到原来的状态。这些优良的性能使得碳纳米管非常适合用作复合材料的增强相。Ajayan PM^[1]和 Andrews R^[2]等人分别把碳纳米管和环氧树脂、沥青相混合, 制成复合材料。他们发现碳纳米管经化学修饰后, 能有效地增强管与聚合物之间的结合, 使得复合材料的力学性能得到较大的提高。碳纳米管增强型复合材料所存在的主要问题有: 1) 碳纳米管在有机物基体中没有均匀地分散开; 2) 碳纳米管的管身非常平滑, 和有机物的结合能力较弱, 受到剪切力时容易和基体产生相对滑动。

碳纳米管的电子结构奇特, 直径小, 可以作为理想的电子材料。Huang Y 等人^[3]研究了由 p 型和 n 型碳纳米管构成的第一个碳纳米管逻辑门-电压反演器, 使得碳纳米管可能取得硅, 将在电子器件中得到广泛的应用。单壁碳纳米管已经用作场效应管的有源通道, 下一步是将它们成为逻辑门。其中关键是要获得 p 型和 n 型碳纳米管场效应管。如果不经特殊处理, 所获得的碳纳米管场效应管往往是 p 型的, IBM 实验室的研究者们解决了这个问题, 可同时制备出 p 型 N 型碳纳米管场效应管。

碳纳米管的端部曲率半径小, 可以作为场发射材料。碳纳米管放大因子高(与管径成反比), 阈值场强可达 $1 \sim 3 \text{ V}/\mu\text{m}$, 比传统的阴极阵列(约 $10^3 \text{ V}/\mu\text{m}$)降低了 3 个数量级, 用作场发射显示器件时工作电压低、功耗小。de Heer WA 等人^[4]利用碳纳米管薄膜作阴极制作了一个场发射电子枪, 在 $10 \text{ V}/\mu\text{m}$ 的场强下产生了 $0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度。该电子枪的发射电流波动在 5 % 以内, 48 小时无电流衰减。Saito Y 等人^[5]利用碳纳米管作场发射源制作了阴极射线管, 其稳定性高, 寿命长, 是可应用于工业生产的第一个实际产品。Choi WB 等人^[6]用涂覆的碳纳米管作阴极, 制作了 4.5 英寸彩色显示器, 在 $3.7 \text{ V}/\mu\text{m}$ 下亮度为 $1800 \text{ cd}/\text{m}^2$ 。Murakami H 等人^[7]制作的阴极射线管样品寿命已达一万小时以上。

碳纳米管作为气体传感器, 可以检测出浓度仅为 ppm 量级的多种气体。如当碳纳米管暴露在某些气氛如 NO_2 和 NH_3 中时, 由于该气体分子与管壁碳原子的作用, 可使碳纳米管自身电阻迅速发生

改变^[8], 导致检测电流发生明显的变化, 因此碳纳米管可作为灵敏的环境监测计, 检测有毒气体。

2. 本课题组对碳纳米管性能和应用的研究

由于碳纳米管的优异性能和诱人的潜在应用, 本研究小组基于可控合成不同类型碳纳米管的基础上, 也开展了大量碳纳米管性能和应用的研究工作。

2.1 碳纳米管电灯泡^[9]

将经双氧水和浓盐酸纯化处理后的单壁、双壁碳纳米管宏观体浸泡在酒精溶液中, 取出待酒精挥发后, 碳纳米管宏观体便在表面张力的作用下, 形成致密的、具有一定强度的碳纳米管长丝。该长丝可以制成直径为 0.05~0.4 mm, 长度为 1~2 cm 的灯丝。采用通常的制作白炽灯工艺, 以碳纳米管长丝取代钨丝, 制得了碳纳米管电灯泡, 研究发现碳纳米管电灯泡具有一些比钨丝白炽灯更优异的发光性能, 论文发表后得到了学术界的广泛和高度的评价, 《Science》编辑部认为“这可能是第一个表明纳米技术具有更高效率的清晰可见的实例”, 《Nature》编辑部认为这是爱迪生电灯泡的一种回归。

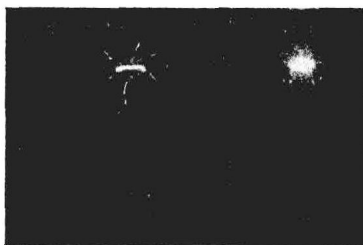


图 1 碳纳米管电灯泡与钨丝白炽灯在相同功率下的亮度对比

研究发现, 碳纳米管点灯泡具有比钨丝白炽灯更低的发光阈值电压。如对于长度为 15 mm, 室温电阻为 $9\ \Omega$ 的双壁碳纳米管灯丝, 当电压为 3 V 时, 电灯泡开始发出光, 而且其照度随着电压的增加迅速升高。而钨丝电灯泡 (室温电阻率为 $2\ \Omega$) 在电压为 6 V 时才开始发出暗红色的光。

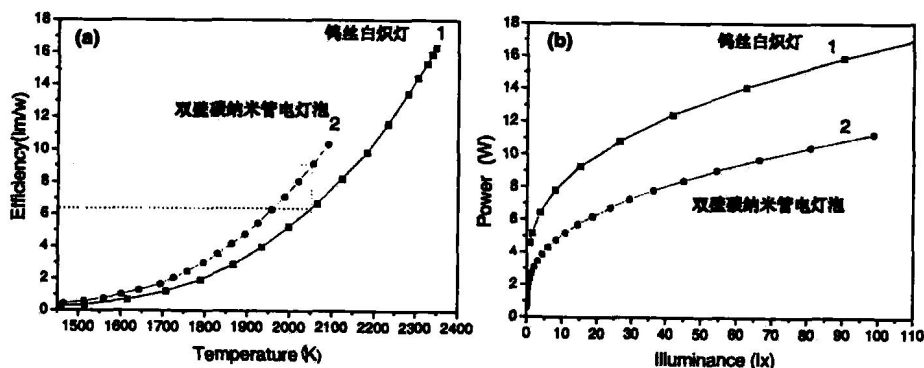


图 2 (a) 双壁碳纳米管电灯泡的温度—光效曲线 (b) 双壁碳纳米管的功率—照度曲线

采用 Raytech 公司的红外辐射温度计和照度计 (TES-1336) 分别对碳纳米管电灯泡和钨丝白炽

灯在不同温度下的发光效率进行测量, 结果如图 2a 所示。从图 2a 中可以看出, 双壁碳纳米管电灯泡的发光效率明显比相同温度下的钨丝白炽灯的发光效率高。如在 2050 K 时, 碳纳米管电灯泡的发光效率达 9.5 lm/W, 而此时钨丝白炽灯的发光效率仅为 6.3 lm/W, 如图 2b 所示。碳纳米管灯泡的光效比钨丝灯泡至少提高 40%。研究还发现, 碳纳米管电灯泡的发光效率随着灯丝结构不同, 碳纳米管灯丝的直径越细、纯度越高, 其发光效率就越大, 表明了碳纳米管电灯泡的发光效率还有较大的提升空间。

而对相同光强下, 碳纳米管电灯泡与钨丝白炽灯所需的电功率进行测量, 结果表明, 在相同的照度下, 碳纳米管电灯泡所需的电功率要明显低于钨丝白炽灯。如在照度为 100 Lx 时 (接近室内照明), 碳纳米管电灯泡的输入电功率仅约为 10 W, 而钨丝白炽灯则需要 16 W, 表明了碳纳米管电灯泡具有明显的节能效果。这也正是碳纳米管电灯泡被学术界高度评价的主要原因之一。

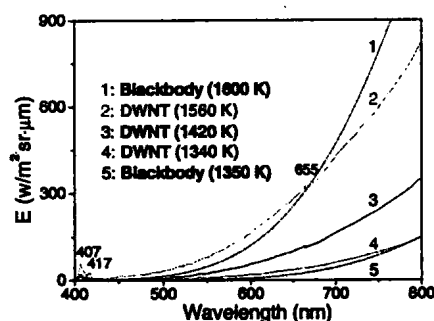


图 3 碳纳米管电灯泡的辐射强度光谱

碳纳米管电灯泡为什么具有明显的节能效果。作者对不同温度下碳纳米管电灯泡的发射光谱进行研究, 结果如图 3 所示。研究发现在波长分别为 407nm、417nm 和 655 nm 等处具有明显的发射峰, 另外, 碳纳米管电灯泡在可见光区的辐强度要明显高于相同温度下的黑体辐射, 而在红外光区的辐强度则明显低于黑体辐射的辐强度。这些结果表明了碳纳米管电灯泡具有明显的电致发光性能, 这也正是碳纳米管电灯泡具有比钨丝白炽灯更高发光效率的原因。碳纳米管电灯泡的具有较高的发光效率可能源于其独特的几何和电子结构。碳纳米管灯泡的发光为热发光和冷发光的综合。通过对碳纳米管灯泡发光全谱进行检测, 发现碳纳米管电灯泡的可见光区占全谱面积的比例随温度的升高而增大, 在色温 2386K(实际温度 2000K)时已达 7.5%, 而相同温度下钨丝灯泡仅为 3%。另外, 双壁碳纳米管具有较高的热稳定性能, 2300K 高温下通电 24 小时, 结构未发生明显变化。目前, 碳纳米管电灯泡在照度为 100 lx 时已连续点亮超过 800 小时而未发生明显的变化, 表明了碳纳米管电灯泡具有较长的寿命。对碳纳米管电灯泡的开关寿命进行测量, 发现在开关次数达 5000 次时仍然未发生明显的破坏, 由此表明了双壁碳纳米管电灯泡具有实际的应用前景。由于碳纳米管灯泡具有较高的光效, 特别是其发的光与人类眼睛友善, 有望成为新型的节能电光源。为了促进具有明显节能效果的碳纳米管电灯泡实际应用, 进一步提高碳纳米管的发光效率、使用寿命、电灯泡的稳定性以及制作工艺的进一步完善等性能, 关于碳纳米管电灯泡的研究工作还在继续。

2.2 碳纳米管在太阳能领域的应用^[10, 11]

定向碳纳米管薄膜中的碳纳米管垂直于基底排列, 相邻的碳纳米管之间形成狭长的空隙, 尺寸约数百纳米, 正好对应于可见光的波长范围。当入射太阳光到达薄膜表面时, 这些微小空隙如同无数个陷阱, 使光线在其中多次反射后直到薄膜内部, 而不能逸出。因此, 可以预计定向薄膜对太阳光将具有较强的吸收作用。

为了研究定向碳纳米管膜和金膜对太阳光的反射特性, 实验预先在石英基底上溅射一层金膜(厚度为几十纳米)作为选择性表面的底层——红外高反射层, 然后在金膜上生长定向薄膜作吸收层, 旨在以此形成具有选择性的结构。分别测量两者的太阳光谱反射比, 结果如图 4 所示。纯的定向薄膜的反射比近似于一条直线, 在可见光和红外区都趋于零, 表明定向薄膜不论对太阳光具有强的吸收, 没有选择性。而金膜则对太阳光, 尤其是红外线有较强的反射作用。随着金膜厚度增加, 反射比也加大, 当金膜厚度为 45 nm 时, 红外反射比超过 50%。

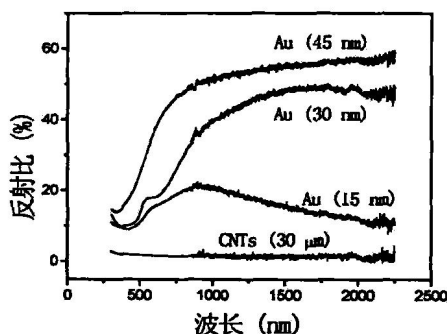


图 4 定向碳纳米管薄膜 (CNTs) 和不同厚度金膜 (Au) 的太阳反射比

为了提高定向碳纳米管膜对太阳光吸收的选择性, 制备了模块化的碳纳米管薄膜和金膜的组合结构, 使部分金膜暴露出来, 以便让碳纳米管和金膜二者能同时发挥作用。利用碳纳米管在石英和金膜上的选择性生长制备模块化的定向薄膜阵列, 并且可以通过预先处理金膜来控制 and 改变碳纳米管与金膜的面积比例。本章对这种模块化的定向薄膜进行了太阳能吸收测试。样品的扫描电镜观察如图 5a 所示, 它由横竖交叉的平行条带组成, 每个条带含有定向排列的碳纳米管, 条带之间的矩形区域则是露出的溅射金膜。

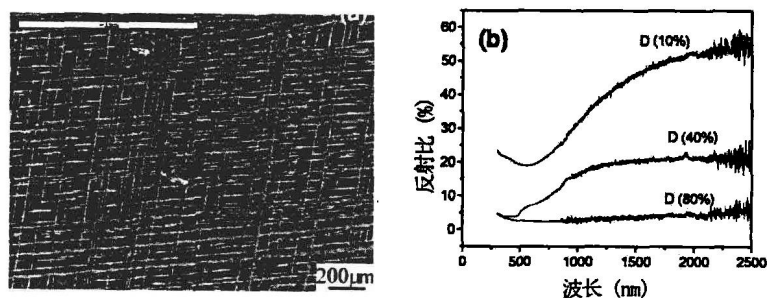


图 5 (a)与金膜组合的模块化定向薄膜阵列 (b)面积比分别为 10%、40% 和 80% 时的太阳反射比谱

制备出碳纳米管条带面积比 (D) 分别为 10%、40% 和 80% 的三种样品, 然后测量其对太阳光