

纳米科学与技术

碳纳米管的宏量制备技术

魏 飞 蹇伟中 等 编著



科学出版社

内 容 简 介

碳纳米管独特的一维管状结构、优异的物理性能使其在新材料、能源、催化、电子、生物医药等领域具有广阔的应用前景,实现碳纳米管的批量制备是拓展其广泛应用的前提。本书集清华大学魏飞教授的碳纳米管研究团队十多年的科研成果,着眼于碳纳米管批量制备的工程基础,从碳纳米管合成化学以及工程科学入手,首先介绍纳米材料批量制备的研究对象、基本方法和有关领域,然后阐述聚团状多壁碳纳米管、聚团状单壁碳纳米管、碳纳米管垂直阵列、碳纳米管水平阵列以及特种碳纳米管的批量制备化学、过程理念设计、工业实现、强化以及应用探索,接下来描述碳纳米管批量生产的工程现状以及工程管理,最后是对石墨烯、纳米碳纤维以及多级结构碳等新兴纳米碳材料的批量制备介绍。

本书适合化学、化工、凝聚态物理、材料、纳米科技领域的广大科研、教学、管理、专业技术人员以及研究生和大学生阅读和参考。

图书在版编目(CIP)数据

碳纳米管的宏量制备技术/魏飞等编著. —北京:科学出版社,2012

(纳米科学与技术/白春礼主编)

ISBN 978-7-03-033621-7

I. 碳… II. 魏… III. 碳-纳米材料-制备 IV. TB383

—中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 029070 号

责任编辑:杨 震 张淑晓 / 责任校对:刘小梅

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:黄华斌

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012 年 3 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2012 年 3 月第一次印刷 印张: 18 3/4

字数: 356 000

定价: 68.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《纳米科学与技术》丛书编委会

顾 问 韩启德 师昌绪 严东生 张存浩

主 编 白春礼

常务副主编 侯建国

副主编 朱道本 解思深 范守善 林 鹏

编 委 (按姓氏汉语拼音排序)

陈小明 封松林 傅小锋 顾 宁 汲培文 李述汤

李亚栋 梁 伟 梁文平 刘 明 卢秉恒 强伯勤

任咏华 万立骏 王 琛 王中林 薛其坤 薛增泉

姚建年 张先恩 张幼怡 赵宇亮 郑厚植 郑兰荪

周兆英 朱 星

《纳米科学与技术》丛书序

在新兴前沿领域的快速发展过程中,及时整理、归纳、出版前沿科学的系统性专著,一直是发达国家在国家层面上推动科学与技术发展的重要手段,是一个国家保持科学技术的领先权和引领作用的重要策略之一。

科学技术的发展和应用,离不开知识的传播:我们从事科学研究,得到了“数据”(论文),这只是“信息”。将相关的大量信息进行整理、分析,使之形成体系并付诸实践,才变成“知识”。信息和知识如果不能交流,就没有用处,所以需要“传播”(出版),这样才能被更多的人“应用”,被更有效地应用,被更准确地应用,知识才能产生更大的社会效益,国家才能在越来越高的水平上发展。所以,数据→信息→知识→传播→应用→效益→发展,这是科学技术推动社会发展的基本流程。其中,知识的传播,无疑具有桥梁的作用。

整个 20 世纪,我国在及时地编辑、归纳、出版各个领域的科学技术前沿的系列专著方面,已经大大地落后于科技发达国家,其中的原因有许多,我认为更主要的是缘于科学文化的习惯不同:中国科学家不习惯去花时间整理和梳理自己所从事的研究领域的知识,将其变成具有系统性的知识结构。所以,很多学科领域的第一本原创性“教科书”,大都来自欧美国家。当然,真正优秀的著作不仅需要花费时间和精力,更重要的是要有自己的学术思想以及对这个学科领域充分把握和高度概括的学术能力。

纳米科技已经成为 21 世纪前沿科学技术的代表领域之一,其对经济和社会发展所产生的潜在影响,已经成为全球关注的焦点。国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)会刊在 2006 年 12 月评论:“现在的发达国家如果不发展纳米科技,今后必将沦为第三世界发展中国家。”因此,世界各国,尤其是科技强国,都将发展纳米科技作为国家战略。

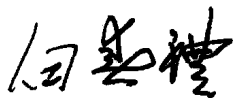
兴起于 20 世纪后期的纳米科技,给我国提供了与科技发达国家同步发展的良好机遇。目前,各国政府都在加大力度出版纳米科技领域的教材、专著以及科普读物。在我国,纳米科技领域尚没有一套能够系统、科学地展现纳米科学技术各个方面前沿进展的系统性专著。因此,国家纳米科学中心与科学出版社共同发起并组织出版《纳米科学与技术》,力求体现本领域出版读物的科学性、准确性和系统性,全面科学地阐述纳米科学技术前沿、基础和应用。本套丛书的出版以高质量、科学性、准确性、系统性、实用性为目标,将涵盖纳米科学技术的所有领域,全面介绍国内外纳米科学技术发展的前沿知识;并长期组织专家撰写、编辑出版下去,为我国

纳米科技各个相关基础学科和技术领域的科技工作者和研究生、本科生等,提供一套重要的参考资料。

这是我们努力实践“科学发展观”思想的一次创新,也是一件利国利民、对国家科学技术发展具有重要意义的大事。感谢科学出版社给我们提供的这个平台,这不仅有助于我国在科研一线工作的高水平科学家逐渐增强归纳、整理和传播知识的主动性(这也是科学研究回馈和服务社会的重要内涵之一),而且有助于培养我国各个领域的人士对前沿科学技术发展的敏感性和兴趣爱好,从而为提高全民科学素养做出贡献。

我谨代表《纳米科学与技术》编委会,感谢为此付出辛勤劳动的作者、编委会委员和出版社的同仁们。

同时希望您,尊贵的读者,如获此书,开卷有益!



中国科学院院长

国家纳米科技指导协调委员会首席科学家

2011年3月于北京

前 言

纳米材料是指三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围的材料或由它们作为基本单元构成的材料。在诸多纳米材料中,碳纳米管(carbon nanotube, CNT)自从 1991 年日本 Iijima 教授在 *Nature* 期刊发表相关文章后,就受到广泛关注。这是因为碳纳米管作为一种具有一维管状结构的材料,具有优异的力学、热学、声学、光学、电学性能,而且它已在诸多领域得到实际应用。近 20 年来,碳纳米管作为导电剂已经广泛应用于锂离子电池中,作为填料应用于高强度、高导电、抗静电屏蔽材料中。这些大规模应用实现的前提是能够宏量、可控地制备所需的各种碳纳米管。

20 年来,国内外的碳纳米管研究非常活跃。全球的科学家在此领域都开展了系统深入的工作,并陆续撰写了各种有关碳纳米管的专著。我国科学家在碳纳米管的制备、表征、性质、应用等领域均走在世界的前列,特别是在碳纳米管的可控制备以及应用领域取得了一系列重大突破,具有很大的国际影响力。但是,这些研究成果往往以英文的形式见于各国学术刊物和国际会议。为了促进国内科学界与工业界的交流,架起学术与产业间的桥梁,我们就碳纳米管的批量制备撰写了本书。我们以碳纳米管的批量制备为线索,分析各种形式的碳纳米管批量制备的科学与工程,以促进我国碳纳米管的研究和应用开发,同时也为其他纳米材料的批量制备提供思路。

作者所在的清华大学绿色反应工程与工艺北京市重点实验室、教育部清洁能源工程中心自 2000 年起致力于碳纳米管的批量制备与应用探索,在纳米聚团流化床法批量制备碳纳米管,插层生长制备碳纳米管阵列,水滑石催化制备单壁碳纳米管、双螺旋碳纳米管,55 cm 超长碳纳米管以及将碳纳米管用于复合材料、能源转化与存储领域取得了有意义的结果,受到国内外同行的关注。在此基础上,作者参阅了大量国内外科技文献,按碳纳米管聚团形式分类,叙述了聚团状多壁碳纳米管、聚团状单壁碳纳米管、垂直阵列状碳纳米管、水平阵列状碳纳米管、特种(异形)碳纳米管的批量制备,最后简要地叙述了石墨烯的批量可控制备。

除魏飞、蹇伟中外,清华大学绿色反应工程与工艺北京市重点实验室、教育部清洁能源工程中心的其他成员大都参与了编写工作,具体如下:魏飞(第 1 章);张强、王垚、魏飞(第 2 章);聂晶琦、蹇伟中、魏飞(第 3 章);黄佳琦、张强、赵梦强、魏飞(第 4 章);张如范、聂晶琦、魏飞(第 5 章);赵梦强、黄佳琦、魏飞(第 6 章);黄佳琦、张强、魏飞(第 7 章)。张强、张莹莹在全书的校对方面做了许多工作。除了本

书的主要作者外,清华大学金涌、汪展文、罗国华、向兰、余皓、李志飞、宁国庆、刘毅、温情、徐光辉、黄毅、范壮军、王其祥、张群峰、项荣、吴珺、周卫平、刘唐、杨州、黄巍、谷光胜等也参与了相关的研究工作,在此一并致谢。本书的主要内容是作者近年来的研究成果。这些研究成果是在自然科学基金委员会、科技部高技术研究发展计划项目(863 计划)、科技部纳米重大专项(973 计划)和清华大学的支持下取得的。科学出版社的编辑同志在本书的策划、编审、校对等方面做了大量的工作,在此表示感谢。

由于作者水平有限,本书难免有不当之处,加之碳纳米管的研究日新月异,本书部分内容可能与实际情况有些差异,敬请读者批评指正。

魏 飞 辜伟中

2011 年 10 月于清华园

目 录

《纳米科学与技术》丛书序

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 纳米材料与纳米技术	1
1.2 碳纳米管概述：结构与分类	3
1.2.1 碳纳米管的优异性能	4
1.2.2 碳纳米管的团聚结构	6
1.3 碳纳米管的宏量制备	7
参考文献	9
第 2 章 聚团状多壁碳纳米管的宏量制备	11
2.1 纳米尺度下多壁碳纳米管的组装规律	12
2.1.1 生长机理	12
2.1.2 催化剂设计	13
2.2 碳纳米管的团聚生长	20
2.2.1 聚团的形成及其宏观形貌	21
2.2.2 碳纳米管的多级聚团结构	22
2.2.3 碳纳米管聚团的生成过程	23
2.3 碳纳米管聚团的流体力学行为	30
2.3.1 碳纳米管聚团流化床的流化现象和床层膨胀	31
2.3.2 碳纳米管聚团流化床的流体力学行为	34
2.3.3 碳纳米管聚团流化床的气体扩散行为	44
2.4 碳纳米管的制备过程研究	45
2.4.1 催化剂还原与甲烷裂解协同提高甲烷转化率	45
2.4.2 双层流化床变温操作调变碳纳米管生长	47
2.4.3 流化床浮游催化剂法制备分支碳纳米管	49
2.5 多壁碳纳米管的宏量制备	51
2.6 碳纳米管的分散与纯化	52
2.6.1 碳纳米管的液相分散	52
2.6.2 破碎-絮凝分离纯化碳纳米管	55
2.6.3 高纯碳纳米管产品的制备	56

2.7 碳纳米管在复合材料中的应用	57
2.7.1 含碳纳米管的超强纤维	57
2.7.2 碳纳米管/高分子导电复合材料	59
2.7.3 碳纳米管/聚酯抗静电纤维及织物	61
2.7.4 碳纳米管/电磁屏蔽吸波材料	63
2.7.5 碳纳米管/陶瓷复合材料	64
2.7.6 碳纳米管导电墨水	65
2.7.7 碳纳米管超级电容器	66
2.7.8 碳纳米管用于锂离子电池电极	67
2.8 结语	69
参考文献	69
第3章 聚团状单壁碳纳米管的宏量制备	75
3.1 引言	75
3.2 单壁碳纳米管的催化生长	76
3.2.1 基板催化剂体系	77
3.2.2 浮游催化剂体系	77
3.2.3 粉末催化剂体系	78
3.3 宏量制备单壁碳纳米管	92
3.3.1 低空速流化床制备单壁碳纳米管	92
3.3.2 高空速流化床连续生产单/双壁碳纳米管	93
3.4 结语	94
参考文献	94
第4章 碳纳米管垂直阵列的宏量制备	98
4.1 碳纳米管阵列的合成方法	98
4.1.1 负载催化剂化学气相沉积	98
4.1.2 浮游催化剂化学气相沉积	100
4.2 碳纳米管阵列的生长机理	102
4.2.1 原子/分子尺度上碳纳米管的生长	102
4.2.2 单根尺度上碳纳米管的生长	103
4.2.3 协同作用下碳纳米管的生长	104
4.3 曲面生长碳纳米管阵列	115
4.3.1 球形颗粒表面辐射生长碳纳米管阵列	117
4.3.2 片状材料法向生长碳纳米管阵列	122
4.3.3 异形颗粒表面生长碳纳米管阵列	124
4.4 插层生长碳纳米管阵列	125

4.5 流化床批量制备碳纳米管阵列	130
4.5.1 流化床制备阵列的基础:生长过程中颗粒连续稳定地流化	131
4.5.2 流化床批量制备的碳纳米管阵列表征	136
4.5.3 流化床制备碳纳米管阵列的过程放大	139
4.5.4 碳纳米管阵列的纯化	140
4.6 碳纳米管阵列的应用	141
4.6.1 阵列整体作为功能器件	141
4.6.2 CNT 丝	143
4.6.3 CNT 阵列分散后的应用	143
4.6.4 CNT 阵列插层复合物的应用	144
参考文献	148
第5章 超长碳纳米管水平阵列的宏量制备	155
5.1 引言	155
5.2 超长碳纳米管的结构与合成化学	155
5.2.1 超长碳纳米管的结构	156
5.2.2 超长碳纳米管的生长机理及生长模式	157
5.2.3 超长碳纳米管的合成方法	164
5.3 超长碳纳米管水平阵列的结构与形貌调控	168
5.3.1 超长碳纳米管的本征结构调控	168
5.3.2 超长碳纳米管水平阵列的形貌调控和宏观操纵	175
5.4 超长碳纳米管的结构及性质表征	193
5.4.1 超长碳纳米管的 SEM 表征	194
5.4.2 超长碳纳米管的 TEM 表征	195
5.4.3 超长碳纳米管的 AFM 表征	197
5.4.4 超长碳纳米管的 STM 表征	197
5.4.5 超长碳纳米管的拉曼表征	197
5.4.6 超长碳纳米管的电学性质表征	199
5.5 超长碳纳米管水平阵列宏量制备的一些策略	199
5.5.1 催化剂的改进	200
5.5.2 超长碳纳米管水平阵列长度的改进	200
5.5.3 超长碳纳米管水平阵列密度的改进	200
5.6 典型应用	201
5.6.1 在碳纳米管本征性质研究方面的应用	201
5.6.2 在纳米电子器件方面的应用	202
5.6.3 在工程材料领域的应用	204

5.7 结语	205
参考文献	205
第6章 特种碳纳米管的宏量制备	213
6.1 掺杂碳纳米管	213
6.1.1 硼/氮掺杂碳纳米管	213
6.1.2 其他杂原子掺杂碳纳米管	216
6.1.3 掺杂碳纳米管的典型应用	217
6.2 螺旋碳纳米管	218
6.2.1 单螺旋碳纳米管	219
6.2.2 双螺旋碳纳米管	220
6.2.3 螺旋碳纳米管的典型应用	221
6.3 碳纳米管结	223
6.3.1 一维碳纳米管结	223
6.3.2 多维碳纳米管结	225
6.3.3 碳纳米管异质结	228
6.3.4 碳纳米管结的典型应用	229
6.4 大空腔碳纳米管	230
6.4.1 大空腔单壁碳纳米管	231
6.4.2 大空腔多壁碳纳米管	232
6.4.3 大空腔碳纳米管的典型应用	233
6.5 特定长度的碳纳米管	234
6.5.1 超短碳纳米管	234
6.5.2 超长碳纳米管	235
6.5.3 特定长度的碳纳米管的典型应用	237
6.6 表面性能调变的碳纳米管	238
6.6.1 共价调变	239
6.6.2 非共价调变	241
6.6.3 典型应用	241
参考文献	242
第7章 石墨烯简介及其宏量制备	256
7.1 石墨烯制备方法	256
7.1.1 机械法剥离石墨	256
7.1.2 化学气相沉积	258
7.1.3 外延生长	259
7.1.4 电弧放电方法	259

7.1.5 石墨插层化合物溶剂化解理	260
7.1.6 全化学有机合成	260
7.1.7 切割碳纳米管	260
7.1.8 石墨氧化及还原法	261
7.2 基于石墨烯的超结构以及杂化物	266
7.2.1 石墨烯膜	266
7.2.2 石墨烯垂直阵列	266
7.2.3 石墨烯-碳纳米管杂化物	266
7.2.4 石墨烯-金属杂化物	266
7.2.5 石墨烯-氧化物杂化物	267
7.2.6 石墨烯-量子点杂化物	267
7.3 石墨烯典型应用	267
7.3.1 微电子工业	267
7.3.2 透明导电膜	269
7.3.3 能源转化与存储	270
7.3.4 石墨烯基催化剂	272
7.3.5 石墨烯复合材料	272
7.3.6 传感器及生物探针	273
7.4 结语	273
参考文献	274

第 1 章 绪 论

1.1 纳米材料与纳米技术

“如果有一天人们能按照自己的意愿排列原子和分子,那将创造什么样的奇迹?”

这是美国著名理论物理学家、诺贝尔物理学奖获得者费曼于 1959 年 12 月 29 日在加州理工学院出席美国物理学会年会时,作出的著名演讲“在底部还有很大空间”(There's plenty of room at the bottom)中的预言,它被认为是纳米技术研究的最早构想。当前,与“纳米”相关的材料、科学、技术正在受到人们的广泛关注。随着纳米科学的深入探索,人们逐渐认识到,要实现预期的功能,就要实现原子和分子层次上的控制,要搞清楚这些原子、分子以何种方式有序组织形成可控的介观结构,这会引发制造业上的一次由自上而下到自下而上的技术革命。

纳米材料是指三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围(1~100 nm)的材料或由它们作为基本单元构成的材料。自 20 世纪 60 年代至今,众多超微粒子、纳米结构的研究受到日益广泛的重视,许多具有新颖结构和独特性质的纳米材料被不断合成。事实上,早期研究的胶体颗粒或者超细粉已经处在纳米科学的研究范畴;高活性的金属基催化剂及分子筛也往往以极小尺寸的颗粒(也属于纳米颗粒)形式分散到载体上,其微纳孔道结构影响分子输运及催化特性。随着显微技术的进步、量子观念的深入以及计算技术的发展,人们已意识到处于纳米尺度的材料具有很多新颖的物性:纳米材料的尺寸接近电子的相干长度,其性质因为强相干所带来的自组织而发生很大变化,需要利用量子力学对材料的性能进行描述;纳米材料的尺度接近光的波长,拥有巨大的比表面积,表面原子所占比例很高,因此其所表现的各种宏观物理性能,如熔点、磁性及光学、导热、导电特性等,往往不同于该物质在体相状态时所表现的性质。这些奇妙的性质,不仅提供了新颖的研究对象,更提供了由纳米材料组装形成具有高强度、高硬度、高韧性、高抗冲击性、超疏水、高导电等性能的产品,使纳米材料有望突破传统材料发展中遇到的瓶颈,具有重大的应用需求。

纳米技术是指研究由尺寸在 1~100 nm 的物质组成的体系的运动规律和相互作用的技术以及可能的实际应用中的技术问题,包括纳米材料技术及纳米加工技术、纳米测量技术、纳米应用技术等。纳米技术是许多领域如物理、化学、生物等

在技术上的次级分类,美国的国家纳米技术计划(National Nanotechnology Initiative)将其定义为“现存科技在纳米尺度上的延伸”。在纳米尺度上,研究对象集中在原子、分子、高分子、超分子、量子点及其杂化形成的复合物;在相互作用力方面,表面相关的作用力,如范德华力、氢键、电荷、离子键、共价键、疏水性、亲水性和量子隧穿效应等将占主导,质量带来的惯性和宏观流动引起的剪切等与体积相关的相互作用力则往往可以忽略。以纳米晶、纳米粉体、多孔材料、纳米纤维、纳米带、纳米管为代表的材料通过纳米技术加工,可以在复合材料、能源存储、多相催化、传感器、生物、医药等领域取得应用。在诸多纳米材料中,碳纳米管(CNT)为一维管状结构,并因此具有力学、热学、电学、光学、声学等各个方面的优异性能,成为诸多纳米材料中最受关注的对象。随着多壁聚团状碳纳米管宏量制备的实现,人们已经广泛将碳纳米管应用于各个领域:其可以导电,从而纺织可制成抗静电纤维织物[图 1-1(a)];其可以在外场作用下发射电子,从而可做成场发射显示器

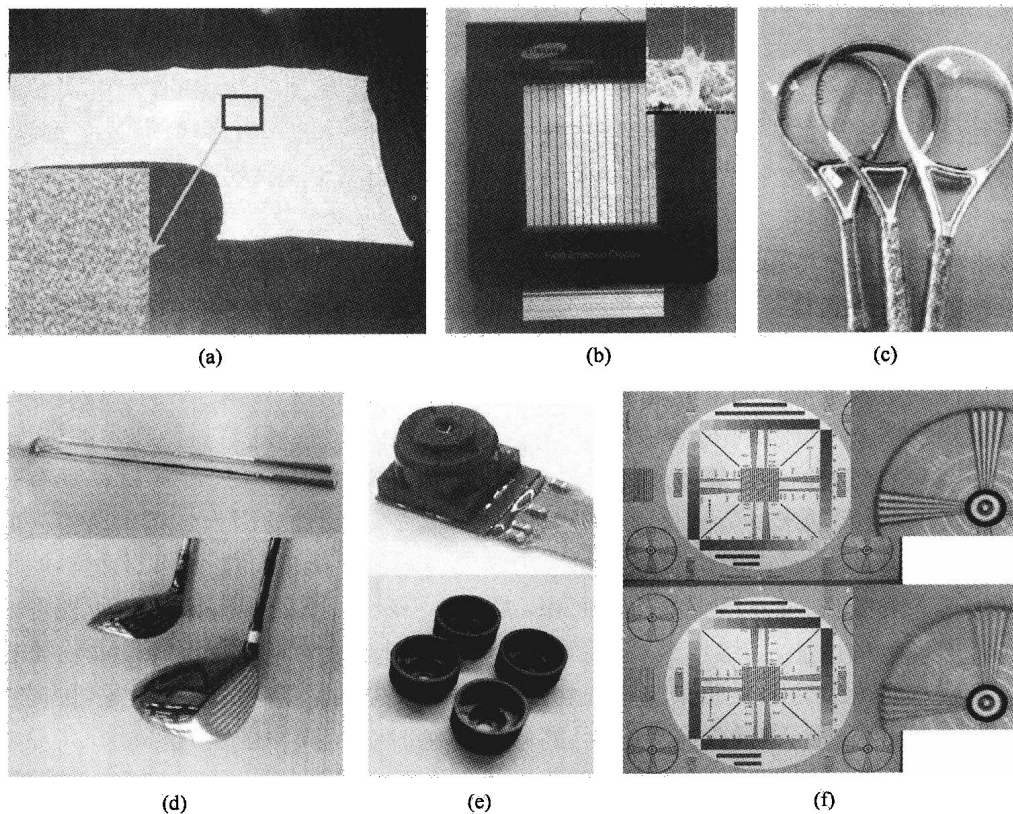


图 1-1 碳纳米管的广泛应用。(a)碳纳米管复合纺织^[1]; (b)碳纳米管场发射显示器^[2]; (c)碳纳米管复合网球拍^[3]; (d)碳纳米管复合高尔夫球杆^[3]; (e)碳纳米管复合手机摄像头外壳; (f)碳纳米管复合手机摄像头拍摄的照片(上图),普通摄像头拍摄照片(下图),从整体图像,尤其是边角位置可以看到,(f)上图显示更多的细节^[3]

[图 1-1(b)];其与高分子复合后材料强度增加,阻尼性能提高,可以做成运动器械,如网球拍[图 1-1(c)]、高尔夫球杆[图 1-1(d)],也可以做成笔记本外壳、汽车外壳、手机摄像头外壳[图 1-1(e)],以提高产品的性能;其具有巨大的比表面积,可以制作超级电容器、锂离子电池负极材料,也可作为导电添加剂提高其大电流充放性能。

虽然纳米催化及一些纳米材料已在一些工业及日常生活领域得到应用,但现代意义上的纳米技术及纳米结构材料远未达到人们期望的程度。这一方面是由于我们还处于纳米技术发展的初级阶段,纳米材料的制备和表征手段有限,纳米结构的自组装及功能离生物系统的微纳结构与功能还相差很远。另一方面,我们大多应用现代工业的概念组织材料及产品的生产。这种方法一般将过程分解成多个十分简单的单元,但在纳米结构制备领域,这种方法的效率及可行性值得重新审视。这就需要进一步重视微纳结构的相关性及纳米与微米制造之间的联系与创新性的方法。此外,纳米材料对健康和环境的潜在危害也需要我们高度关注。

1.2 碳纳米管概述:结构与分类

纳米材料种类繁多。从维度的角度,其可归结为零维的量子点、纳米颗粒,一维的纳米线、纳米管,二维的纳米薄膜,三维的纳米结构等。在过去的 30 年中,零维的 C_{60} 、一维的碳纳米管和二维的石墨烯这三种材料是纳米科技研究中的热点。其中一维的碳纳米管以其超大的长径比及 sp^2 杂化带来的优异的力学、电学性质引起了我们的极度关注和研究兴趣。实际上,从中国传统的蚕丝到 DNA 等均为超长一维材料,其制造与使用不仅在分子级可控,而且其还具有微米及宏观上的折叠结构;这样形成的多级结构往往带来了许多新奇功能。

碳元素广泛存在于浩瀚无垠的宇宙中,其独特的物性和多种形态随着人类文明的进步而逐渐被发现、认识和利用。自然界选择了碳-碳及碳氢共价键作为生物体及化石燃料储存能量的主要形式。同时,碳-碳共价键组成了世界上最强的金刚石结构。碳本身就具有诸多的同素异形体。碳原子可以纯 sp^3 杂化方式形成金刚石。金刚石硬度极高,形成的钻石光彩夺目,自古以来都受到人类的高度关注。碳原子也可以纯 sp^2 杂化方式形成石墨烯堆叠而成的石墨。石墨易剥离,化学性质稳定,制成的铅笔成为人类重要的记录工具。炭黑可以说是人类最早使用的纳米材料之一,其制备过程涉及纳米材料的合成、分散及再分散等诸多目前纳米材料制造的核心过程。这些至今我们仍在使用的纳米技术早在两千多年前就已应用于我们文化中极具魅力与影响力的中国书法及绘画艺术。石墨也可以制成耐腐蚀、耐高温的材料。如果碳原子以 sp^3 和 sp^2 形式杂化,就可以形成六元环和五元环连接的足球烯分子,它是一种极好的润滑材料。碳原子也可以大片单层原子的形式

存在,形成石墨烯的结构。例如,铅笔在写字的过程中,就存在石墨片逐片剥离的过程,产生单层的石墨烯。石墨烯进一步卷曲呈现管状结构,就形成了碳纳米管。在诸多的炭材料(活性炭、碳纤维、炭黑、热解炭、竹炭)中,碳纳米管具有清晰的物理结构——一维管状结构。伴随着碳纳米管的多次发现与再发现,如1952年苏联人 Radushkevich 等提供了碳纳米管的结构^[4],1976年 Endo 等在研究气相生长碳纤维时提出了碳纳米管的骨架结构^[5],1991年 Iijima 报道了碳纳米管结构^[6],人们在20世纪末固体物理成熟和纳米时代到来之际,迎来了全球研究碳纳米管的热潮。

就结构而言,碳纳米管是石墨层沿一定的螺旋矢量方向卷曲而形成的闭合的管子。如果管子仅有一层石墨层,就称为单壁碳纳米管(SWCNT)[图1-2(a),(b)]。根据其卷曲的方向,即螺旋矢量,还可以进一步定义碳纳米管的精细结构:根据石墨烯的坐标体系,沿单矢量方向卷曲,形成的为锯齿型碳纳米管;如沿其坐标体系的(11)矢量方向卷曲,形成的为扶手椅型碳纳米管;其他方向卷曲形成的管为螺旋型碳纳米管。石墨层多层卷曲而成的同轴管,称为多壁碳纳米管(MWCNT)[图1-2(c),(d)],其中仅有两层同轴石墨层构成的管称为双壁碳纳米管(DWCNT),2~10层的同轴石墨层构成的管子称为少壁碳纳米管(FWCNT)。

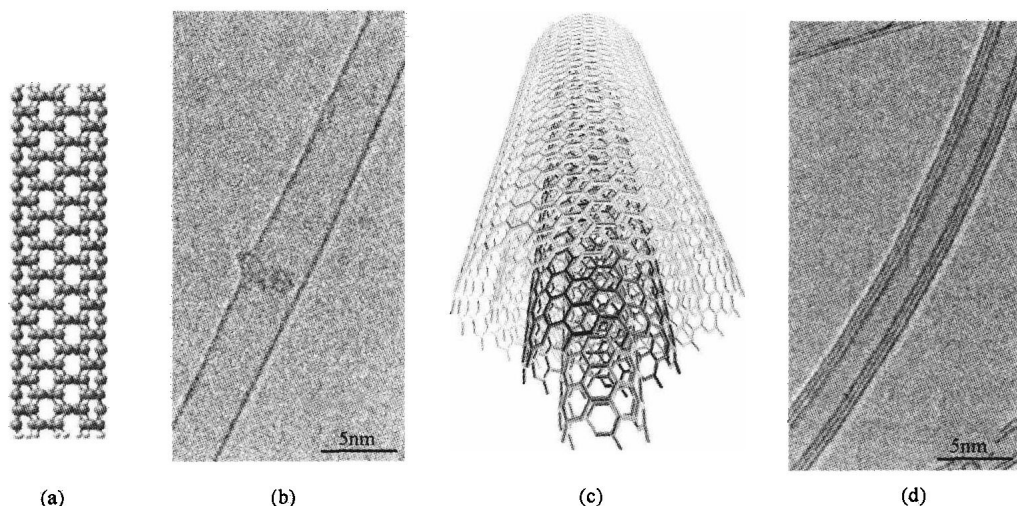


图1-2 单壁碳纳米管的示意图(a)和其透射电镜照片(b);多壁碳纳米管的示意图(c)和其透射电镜照片(d)^[7]

1.2.1 碳纳米管的优异性能

碳纳米管具有典型的一维管状结构,性能稳定, c 轴方向上的性能极其优异。

在力学性质方面,按 sp^2 杂化方式成键的C—C σ 键是目前已知的最强的化学键之一。因此,理想的结构完整的单根碳纳米管具有极好的力学性质。理论计算

显示,碳纳米管的屈服强度在几百吉帕量级,杨氏模量在太帕量级,远高于碳纤维、防弹衣用纤维和钢材的强度^[8]。单根碳纳米管的实际测量值要低于理论值,实验测量的屈服强度为 11~63 GPa,杨氏模量为 270~950 GPa。这是碳纳米管充当高强材料的结构基础。一方面,它可以和高分子材料复合形成强度更好的复合物;另一方面,它也可以加工成丝,形成高强度纤维,实验测量其断裂强度可以高达 7.0 GPa,有望替代碳纤维成为新型强度材料^[9]。

在电学性质方面,碳纳米管的能带结构和导电性随螺旋度而变化,它可以是金属型的,也可以是半导体型的。由于 sp^2 杂化的 C—C 具有 $1/300$ 光速的电子运动速度以及高达 $20\,000\text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 的电子迁移率,碳纳米管成为优异的电子纳米器件基元材料。由于碳纳米管的一维特征,它的输运性质也包含丰富的物理行为。很容易观察到库仑阻塞效应、近藤效应、Luttinger 液体行为等,是一个理想的强关联研究体系。低温下金属性碳纳米管的输运性质因碳管与电极之间的接触势垒或隧穿电阻不同而表现为弹道输运、Fabry-Perot 干涉等行为。半导体型碳纳米管可用来制备场效应晶体管。通过控制碳纳米管的结构可以进一步调控其电子的输运行为,碳纳米管也可以和电磁波相互作用,产生吸收效果。这一点决定了其作为场发射材料、电磁吸收材料、导电添加剂等时的优势^[10]。

在热量传导方面,由于 sp^2 结构对于声子的传导作用,(10,10)单壁碳纳米管的热导率可高达 $6600\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,是室温下导热性能最好的材料——金刚石 [$2000\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$] 的 3 倍以上。一般来讲,测量单根碳纳米管的热导率,结果都比较高。最早测量的单根多壁碳纳米管的热导率为 $3000\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。最近单根单壁碳纳米管的热导率测量值为 $2000\sim 10\,000\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。大量单壁或多壁碳纳米管的热导率的测量值比单根的要低 2 个量级,但是仍可以用作计算机主板散热片,也可以和流体混合,进一步形成导热油、纳米流体等。

在表面物理和化学方面,碳纳米管作为一维纳米材料,具有管内规整的孔结构以及巨大的比表面积。这些表面积一方面可以作为吸附很多气体分子的位点,从而应用于气体的储存;另一方面也可以发生液相中离子的吸附以及离子的迁移,从而可用作吸附剂、电化学电极材料、超级电容器等。

在催化键合方面,碳纳米管作为一维材料,其表面可以进一步加以修饰,形成具有一定功能的催化剂。例如在氧化条件下,碳的表面就会形成羧基、酮基,可以催化丁烷选择性氧化、乙苯脱氢等过程。碳纳米管也可以作为催化剂载体,键合各种金属纳米颗粒。近期,人们发现碳纳米管的催化过程存在限域效应,会使内部的纳米颗粒和管外的纳米颗粒存在极大的化学催化性质上的差异。碳催化的研究和工业示范正在积极开展中^[11]。

碳纳米管的优异性质还体现在力学、化学稳定性与电学等性质的结合上,如利用其导电与透光特性制备的透明导电导体已经制成了手机的触摸屏,利用其柔性