



碳纳米管网络复合结构与 纳米膜接触特性的研究

崔虹云◎著



東北大學出版社
Northeastern University Press



中国人口出版社
China Population Publishing House
全国百佳出版单位

碳纳米管网络复合结构与 纳米膜接触特性的研究

崔虹云 著

中国人口出版社
东北大学出版社

© 崔虹云 2017

图书在版编目 (CIP) 数据

碳纳米管网络复合结构与纳米膜接触特性的研究 / 崔虹云著. — 沈阳: 东北大学出版社; 北京: 中国人口出版社, 2017. 8

ISBN 978-7-5517-1658-1

I. ①碳… II. ①崔… III. 碳—纳米材料—研究
IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 209183 号

出 版 者: 中国人口出版社	东北大学出版社
北京市西城区广安门南街 80 号	沈阳市和平区文化路三号巷 11 号
010-83519392, 83519401	024-83683655, 83687331

印 刷 者: 沈阳中科印刷有限责任公司

发 行 者: 中国人口出版社 东北大学出版社

幅面尺寸: 170mm × 240mm

印 张: 9

字 数: 147 千字

出版时间: 2017 年 8 月第 1 版

印刷时间: 2017 年 8 月第 1 次印刷

组稿编辑: 郭爱民

责任编辑: 潘佳宁

封面设计: 潘正一

责任校对: 图 图

责任出版: 唐敏志

ISBN 978-7-5517-1658-1

定 价: 36.00 元

目 录



第 1 章 绪 论	1
第 2 章 碳纳米管	5
2.1 碳纳米管的历史	6
2.2 碳纳米管的结构	12
2.3 碳纳米管的物理性能	22
2.4 碳纳米管的其他性能	28
第 3 章 碳纳米管的制备方法	34
3.1 电弧放电法	34
3.2 激光蒸发法	35
3.3 化学气相沉积法	37
3.4 固相热解法	43
3.5 液相合成法	44
3.6 离子辐射法	44
3.7 煤合成碳纳米管	45
3.8 电解法	45
3.9 模板法	46
3.10 太阳能法	46
3.11 聚合物制备法	46
3.12 原位催化法	47
第 4 章 催化剂的制备	50
4.1 沉淀法	51
4.2 浸渍法	52

4.3	电化学沉积方法	56
4.4	离子交换法	57
4.5	热熔融法	57
4.6	滚涂法和喷涂法	57
4.7	溶胶—凝胶法 (水溶液 Sol-gel 法和醇盐 Sol-gel 法)	58
第5章 碳纳米管复合材料		61
5.1	金属基碳纳米管复合材料	61
5.2	三维网络碳纳米管复合材料	65
第6章 碳纳米管的测量技术		75
6.1	扫描电子显微镜	75
6.2	X 射线衍射分析	83
6.3	扫描隧道显微镜	91
6.4	透射电子显微镜	94
6.5	拉曼光谱	95
6.6	原子力显微镜	95
第7章 碳纳米管的应用		99
7.1	碳纳米管的生物领域应用	99
7.2	碳纳米管的材料领域应用	102
7.3	碳纳米管的器件领域应用	104
7.4	碳纳米管的信息存储领域应用	106
7.5	前景与展望	107
第8章 纳米薄膜的接触特性研究		110
8.1	研究状况	110
8.2	欧姆接触的测量方法比较	111
8.3	欧姆接触的设计	119
8.4	表征与测试	127
附录 A 碳纳米管化学重要人物		137
附录 B 专用术语注释表		139

第1章 绪 论

纳米科学和技术就是来探究迷人的纳米世界的，其中包括介观物理、原子分辨率的分析、纳米和量子效应设备、纳米力学和量子过程等。这些吸引了研究人员、工程师和无数对纳米物质的痴迷者。碳纳米管的物理概念、制造和相关设备也已取得显著的发展，能够合成特定手性的纳米管，同时碳纳米管也因其具有特殊的碳纳米结构使其在各个领域发挥着特殊的作用。碳纳米管研究领域发展是在1991和1993年突破性地发现单壁碳纳米管的合成开始的，到目前为止对于碳纳米管的研究仍在继续，还有许多的未知领域值得探索^[1]。

首先来看一下关于碳的介绍，碳是一种非金属元素，它的化学元素符号为C，原子序数为6，电子组态排列为 $2s^2p^2$ 。它的名字起源于拉丁语和法语，拉丁语为Carbonium，意为“煤，木炭”，法语中的charbon，意思是木炭。碳是第四族化学元素，它也是人体中第二丰富的元素。史前时代碳就被人们所知道。木材的主要成分就是碳，且已被人们广泛用于取暖和煮饭；金刚石（钻石）是另一个碳的同素异形体，是珍贵的宝石，因为引人注目的光学特性、优越的硬度和良好的导热系数被广泛的应用。这里简要回顾一下著名的碳的同素异形体，其中包括金刚石、石墨、无定形碳和富勒烯。图1.1给出了碳晶体结构的同素异形体^[2-10]。

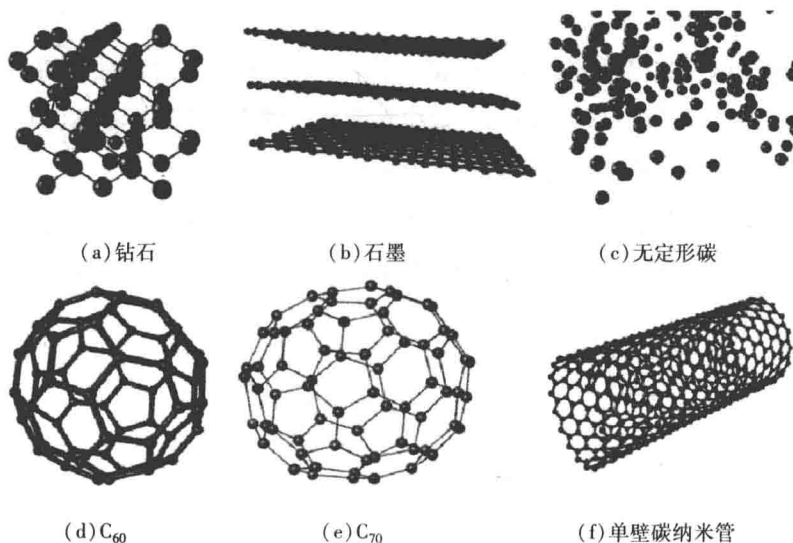


图 1.1 碳晶体结构的同素异形体

钻石由纯 sp^3 杂化碳原子组成, 如图 1.1(a) 所示, 它是硬度极高的天然材料, 莫氏硬度为 10, 导热系数为 $900 \sim 2320 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 这主要源于碳原子之间的很强的共价键。除了作为生活中最受欢迎的宝石外, 钻石主要应用于工业切割和抛光工具。石墨的平面结构如图 1.1(b) 所示, 在每一层中, 碳原子排列一个六角晶格, 它是最柔软的天然材料, 莫氏硬度为 1。每个石墨层是由纯 sp^2 杂化碳原子和范德华力把层结合在一起的, 石墨的主要用途是工业润滑。碳的另一个同素异形体无定形碳, 如烟尘和炭黑, 没有任何结构, 碳原子是随机排列的, 如图 1.1(c) 所示, 无定形碳可以用作油墨、油漆和工业用途。一维球面富勒烯 (C_{60}) 如图 1.1(d) 所示, 富勒烯的碳原子结合在一起, 有五边形和六边形。椭圆形富勒烯 (C_{70}), 如图 1.1(e) 所示, 由椭圆的碳原子结合在一起形成。管状富勒烯即单壁碳纳米管 SWCNT, 如图 1.1(f) 所示, 是由石墨烯片卷曲形成的。同时也说明了富勒烯的结构成员, 包括球形富勒烯 (巴基球)、椭圆形富勒烯、细长的圆柱纳米管、平面石墨烯。

随着纳米技术和纳米工业的发展, 富勒烯的作用越来越重要。 C_{60} 的存在, 提出了 60 个碳原子形成的团簇, 在 1970 年, 实验室首次发现电弧放电中产生炭黑。后来在不同的自然环境中都发现了 C_{60} , 如在地球上的岩石中, C_{60} 是最简单的巴基球, C_{60} 的莫氏直径范围是 1 nm 左右。巴基球的硬度大于钻石, 可以作为聚合物填料增加机械强度。除了球形 C_{60} 外, 椭圆形富勒烯也在实验室合成, 如 C_{70} , C_{72} , C_{76} , C_{84} 。

碳原子以三方晶系的石墨层形成一个中空的圆柱体, 这种独特的纳米结构使其具有许多非凡的属性。例如: 抗拉强度高, 表面涂覆高, 热导率高, 韧性好、高热量和化学稳定性好, 适合于各种应用。

石墨烯是一种碳原子以 sp^2 轨道杂化的一维原子薄片, 如图 1.2 所示。石墨烯可以卷曲成 0 维巴基球, 1 维的碳纳米管或堆叠成三维的石墨烯。

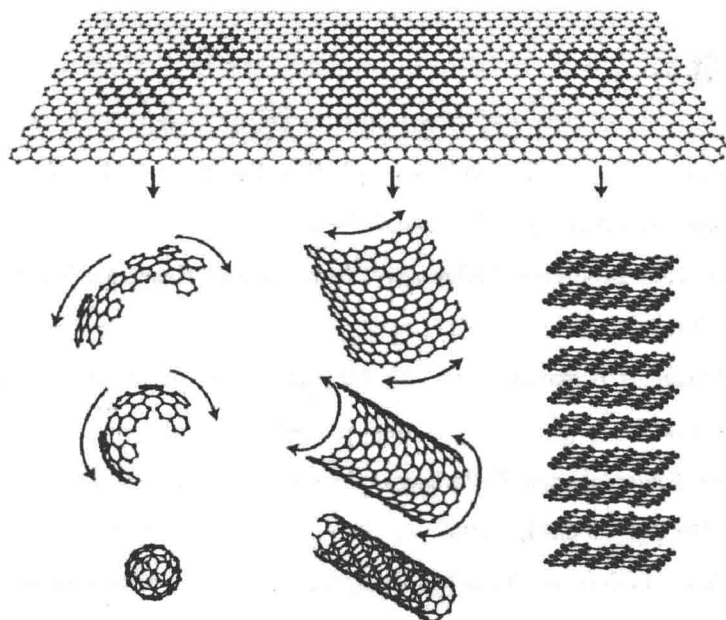


图 1.2 所有石墨形态的母本

参考文献

- [1] T Akasaka, S Nagase. Endofullerenes: A New Family of Carbon Clusters Kluwer Academic Publishers [J]. Netherland, 2002.
- [2] A Hirsch, M Brettreich. Fullerenes: Chemistry and Reactions Wiley-VCH [J]. Weinheim, 2005.
- [3] P W Fowler, D E Manolopoulos. An Atlas of Fullerenes Dover Publications [J]. New York, 2007.
- [4] F Langa, J Nierengarten. Fullerenes: Principles and Applications Royal Society of Chemistry [J]. Cambridge, 2007.
- [5] E F Sheka. Fullerenes: Nanochemistry, Nanomagnetism, Nanomedicine, Nanophotonics CRC [J]. Boca Raton, 2011.
- [6] A Krüger. Carbon Materials and Nanotechnology Wiley-VCH, Weinheim, 2010.
- [7] J Cami, J Bernard-Salas, E Peeters, et al Detection of C_{60} and C_{70} in a young planetary nebula [J]. Science, 2010, 1329(5996): 180 – 1182.
- [8] E Ösawa. Perspectives of Fullerene Nanotechnology Kluwer Academic Publishers [J]. Netherland, 2002.
- [9] P Ehrenfreund, B H Foing. Fullerenes and cosmic carbon [J]. Science, 2010, 329(5996): 1159 – 1160.
- [10] F Cirkel, C M Branch. Graphite: Its Properties, Occurrence [M]. Charleston: Refining and Uses Nabu Press, 2010.

第2章 碳纳米管

“贵比黄金，细赛人发”，这是人们给碳纳米管的高度评价，碳原子以类似于富勒烯的方式形成纳米级的中空圆柱体的弯曲片即碳纳米管（Carbon Nanotube, CNT），又称巴基管（Bucky Tubes），是一种具有特殊结构的一维量子材料，其管身是由类似于石墨的六边形碳环组成的网状结构。

图 2.1 给出了碳纳米管的原子结构，碳纳米管的长度可以在小于 1 微米至几毫米或厘米的范围内，其径向尺寸为纳米量级。它的独特的纳米结构使其拥有了许多优异非凡的性能，如高拉伸强度、高导电性能和热传导性、高延展性、高热和化学稳定性等，在生产和生活的各个领域显示出了广泛的应用前景，成为了物理学、化学及材料科学等各个领域的研究热点之一。

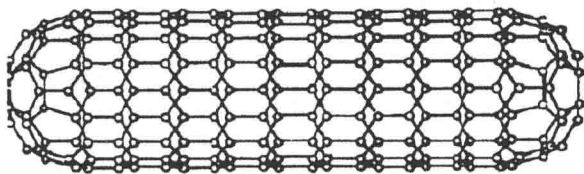


图 2.1 碳纳米管的原子结构示意图

根据石墨层的数量，碳纳米管通常被分类为单壁碳纳米管（Single-walled Carbon Nanotubes, SWCNT）、双壁碳纳米管（Double-walled Carbon Nanotubes, DWCNT）和多壁碳纳米管（Multi-walled Carbon Nanotubes, MWCNT），其中，SWCNTs 是由一层石墨烯片卷曲而成的，又被称为富勒管（Fullerenes Tubes）。可以通过应用量子化学的轨道杂化具体地来描述碳纳米管中的原子键合的性质。类似于石墨的化学键碳纳米管中的化学键为 sp^2 杂化。

自从实验室发现碳纳米管和相关的纳米结构之后，近些年好多的科学研究工作者都把它作为材料科学的重点研究对象之一。碳纳米管的许多潜在的特性已经被学者广泛地开发，其中一部分已经被应用，另一部分仍在继续研究之中。既然它在材料领域有着这么大的作用，作为必要的介绍，还是首先来看一

下碳纳米管的历史。

CNT 最有趣的性质在于它们独特的一维纳米尺度结构，其本质上是各向异性的：纵向方向上的性质与方位角方向上的性质显著不同。在本章将详细介绍 CNT 的性质，首先来回顾一下碳纳米管的历史。

2.1 碳纳米管的历史

人们在很早以前就发现了碳纳米管，但碳纳米管的发现是伴随着 C₆₀ 研究的不断深入而实现的。表 2.1 列出了 CNT 发现过程中的大事件。1991 年是碳纳米管 CNT 发现历史上的一个重要时间点，那一年 Sumio Iijima 发现了一维碳纳米管，并用高分辨率透射电子显微镜（HRTEM）将碳纳米管 CNTs 的图像发表在《自然》杂志上。

表 2.1 碳纳米管的大事件

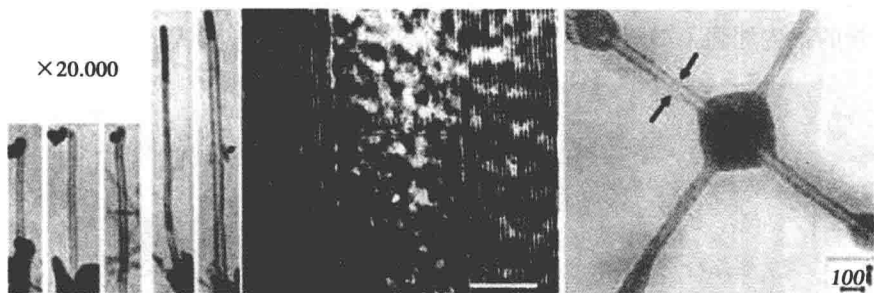
时间（年）	学 者	事 件
1857	法拉第	制备出金纳米颗粒
1889	Hughes、Chambers	合成碳纤维
1952		中空碳纤维 TEM 图像
1958	Hillert、Lang	竹节状碳纤维合成
1985	柯尔、克罗托、斯莫利	发现具有封闭结构的 C ₆₀
1991	S. Iijima	发现 CNT
1992	D. Ugarte	发现巴基管
1993	S. Iijima、D. S. Bethune	制备单壁碳纳米管
2000	彭练矛	发现直径为 0.33nm 的碳纳米管，稳定性差
2003	信州大学、三井下属公司	研制直径为 0.4nm 的碳纳米管
2004	赵宇亮，等	首次合成、分离、表征了单原子数目富勒烯分子 C ₁₄₁
2004	曼彻斯特大学科学家	发现了石墨烯
2007	Nasibulin, et al.	碳纳米管的合成

2.1.1 1991 年以前的历史

碳纳米管有着悠久的历史。据推测，最早的碳纤维可能在 1889 年即托马

斯·爱迪生的时代就已经合成,碳纤维是由气态烃(甲烷)热分解产生的。在当时,由于使用的光学显微镜的分辨率低,不能观察到直径小于几微米的碳纤维。一些科学家甚至认为碳纳米管可能是在公元900年到1800年就出现过,但在当时没有人注意到它们的存在。尽管这种观点备受人们的质疑,但从目前对碳纳米管合成条件的理解的角度来看是可能的。

有一个事实我们必须知道,在那些时代,即使合成碳纳米管也无法观察到纳米尺度的材料。只有在1931年由Ernst Ruska和Max Knoll发明透射电子显微镜后,并且在1939年由西门子公司商业化之后,纳米尺度的材料被人类看到才是有可能的。在1952年,透射电子显微镜(TEM)观察到了纳米级碳纤维,公开了中空碳纤维的透明TEM图像,如图2.2所示。



(a)1952年,第一个
MWCNT的TEM图像

(b)1976年,第一个中空
碳纤维的HRTEM图像

(c)1976年,第一个SWCNT
的TEM图像

图2.2 中空碳纤维的TEM图像

图中清楚地说明碳纤维是直径约50nm的中空管。从TEM图像对比清楚地观察到石墨壁,结构为多壁15~20层^[1]。

1973年,Boehm在480~700℃下通过一氧化碳的催化反应发现了空心碳纤维^[2]。1976年,使用气相生长技术合成了具有纳米级直径的空心碳纤维^[3,4]。图2.2(b)中HRTEM图像清楚地显示了碳纤维的石墨壁和中空芯^[4]。又据报道,在另一篇论文^[3]中,碳纤维也可以由单层石墨层组成,如图2.2(c)所示。

1979年,Abrahamson等人通过电弧放电在碳阳极上产生空心碳纤维,并提出^[5,6],这些中空管状纳米结构体是在低压氮气中生长的。1987年,圆柱

形离散碳纤维出现，其直径在 3.5 ~ 70nm 之间，长度为直径的 10^2 倍，并且具有有序碳原子的多重连续层的外部区域和独特的内部核心。

很可惜的是，1991 年以前的关于碳纳米管的大部分工作没能引起人们的关注，对于碳纳米管的发展没有产生很大的影响。

2.1.2 1991 年以后的发展

1985 年^[7]由电弧放电发现富勒烯，如图 1.1(d)所示，之后越来越多的科学家对纳米材料表现出浓厚的兴趣。Iijima 使用相同的方法（电弧放电）得到 C_{60} ，发现阴极沉积物的中心核包含各种纳米颗粒和纳米管的闭合石墨结构^[8]。得到的碳纳米管是多壁碳纳米管，如图 2.3(a)所示。这项工作在 1991 年发表在《自然》杂志上，同时已被全世界科学界注意到。可以说，Iijima 有关于碳纳米管的报告加强了科学界对纳米科学和纳米技术的进一步认识。

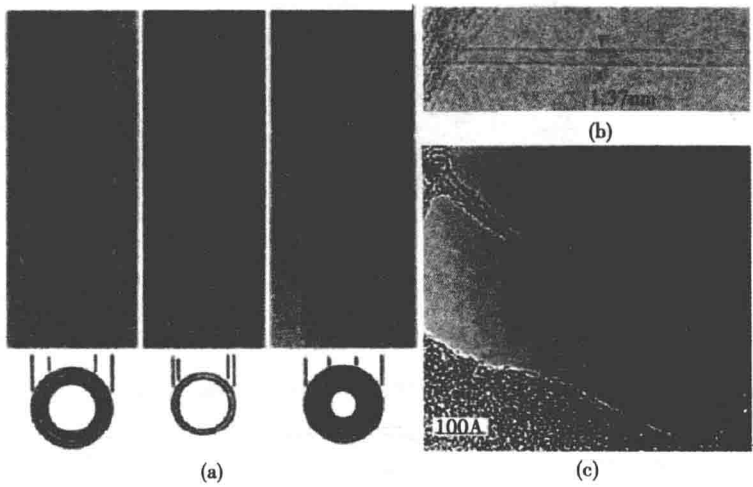


图 2.3 高分辨率透射电镜下的碳纳米管图像

在 Iijima 于 1991 年对 MWCNT 的研究之后，通过添加过渡金属催化剂铁或钴 ($Fe^{[9]}$ 或 $Co^{[10]}$)，使用电弧放电技术，独立地合成单壁碳纳米管，参见图 2.3(b)、(c)。单壁碳纳米管的合成在碳纳米管的研究开发中是重要的节点，因为碳纳米管性质的许多理论预言都可以在最简单的单壁碳纳米管结构上更为方便地测试。

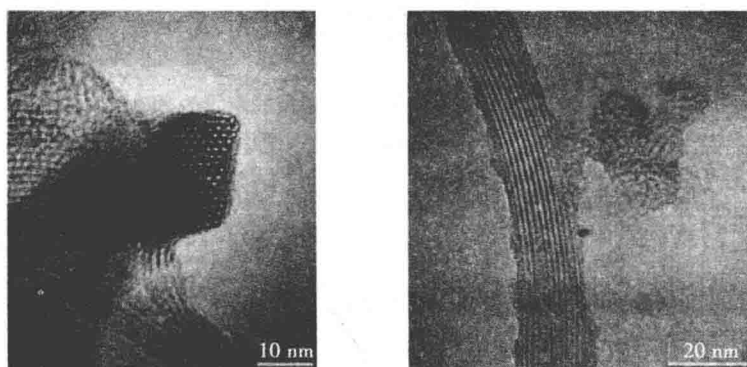
电弧放电产物是无定形碳、石墨和具有低碳纳米管产率的碳纳米管的混合

物。纯碳纳米管通常通过各种纯化方法获得^[11-16]。虽然产率低并且纯化过程复杂,但所产生的碳纳米管具有良好的结晶度和极少的缺陷,因此,这种方法今天仍然广泛使用。1995年,Smalley团队发现了用激光蒸发石墨烯的方法制备单壁碳纳米管,这种方法生产出高强度的单壁碳纳米管并且具有非常均匀的直径^[17]。

除了上述经典的碳纳米管结构之外,科学家们还合成了混合碳纳米管,例如 CNT Y-结、具有纳米壁的碳微管^[18]等。

2.1.3 碳纳米管阵列的发展

随着单个碳纳米管的合成,同时也制造了由多个单独的碳纳米管组成的碳纳米管阵列。早在1996年就报道了由紧密堆叠的二维三角形晶格排列中的100~500个排列的SWCNT组成的CNT绳,采用了激光蒸发法,如图2.4所示^[17]。在1200℃下由碳-镍-钴混合物合成SWCNT钢丝绳。



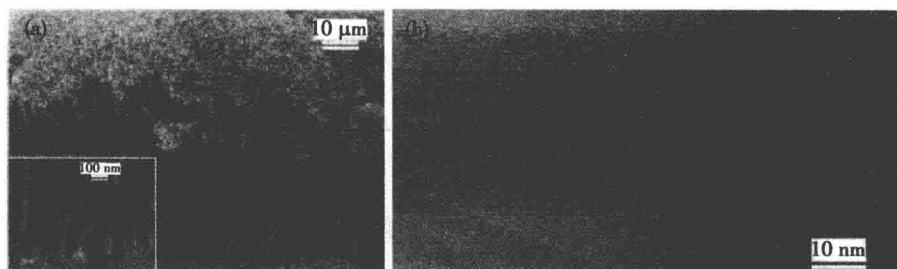
(a) 由约100个SWCNT制成的单根SWCNT钢丝绳,通过显微镜的成像平面弯曲,显示出钢丝绳内均匀的直径和三角形填料
(b) 绳段的侧视图^[17]

图2.4 1996年由石墨激光蒸发制备的SWCNT钢丝的TEM图像

这些SWCNT的直径几乎均匀,并且自组织成由100~500个SWCNT组成的绳,SWCNT间距为17Å,这就是碳纳米管绳。

后来,通过使用热化学气相沉积(CVD)方法,如图2.5所示,热解乙炔,从铁纳米颗粒嵌入介孔的二氧化硅制备大规模多壁碳纳米管^[18]。由在介

孔二氧化硅中嵌入的铁纳米颗粒生长的多壁碳纳米管，其近似垂直于二氧化硅的表面，并形成具有约 100nm 的管间距的隔离管的排列阵列^[18]。可以这样认为，一些催化铁纳米颗粒嵌入垂直圆柱形孔中，当 CNT 在这些垂直孔中生长时，它们垂直于二氧化硅基材的表面。在嵌入倾斜的圆柱形孔中的铁纳米颗粒上形成的那些 CNT 沿着孔的轴倾斜。纳米管的生长方向可以由纳米管生长的孔控制，但由于某些原因，这些多壁碳纳米管在基底上随机生长，不是非常直的，并且经常缠结在一起。



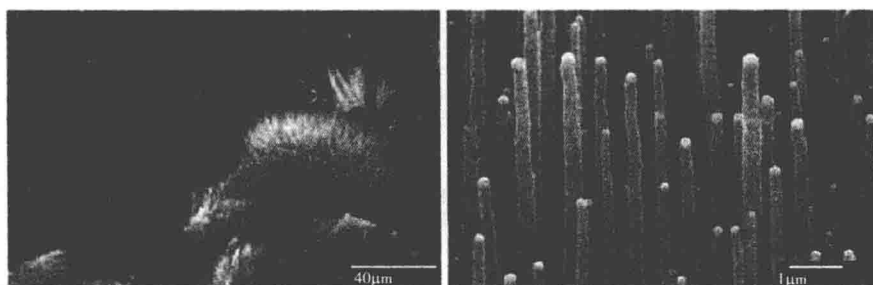
(a) 通过生长 2h 获得厚度为 50 μm 的薄膜 (高倍率 SEM 图像) (b) 构成 CNT 薄膜的 CNT 的高分辨率 TEM 图像^[18]。

图 2.5 1996 年制备的阵列 CNT 组成的薄膜的 SEM 图像

构成 CNT 薄膜的 CNT 的高分辨率 TEM 图像，约由 40 个具有 0.34nm 的薄片间距的石墨片组成。管的内径和外径分别为 4nm 和 34nm。大规模的 MWCNTs 也是通过使用热 CVD 方法，通过在二氧化硅基底上图案化的钴催化剂的薄膜制造的。具有良好的阵列排布的碳纳米管是用等离子体增强化学气相沉积方法在 666 $^{\circ}\text{C}$ 温度下实现的^[19]。

碳纳米管在镍覆盖的玻璃上的几平方厘米的区域上生长，如图 2.6 所示。对齐的 CNT 的直径和长度可分别控制在 20 ~ 400nm 和 0.1 ~ 50 μm 。CNT 是非常直的，如图 2.6(b) 所示。由于催化镍纳米颗粒通过射频磁控溅射制备，纳米颗粒随机分布在玻璃基底上，CNT 将垂直随机生长在玻璃表面上。

随后，通过等离子体增强 CVD 在通过电子束光刻制备的周期性镍点阵列上生长大的周期性 CNT 阵列^[20]，如图 2.7 所示，其中 CNT 的位点取决于催化镍纳米点的位置。纳米管生长过程与硅集成电路处理兼容，并且从那时起可以容易地制造需要独立的垂直 CNT 的装置。



(a)1998 年通过 PECVD 生长的 MWCNT (b)MWCNT 的高倍率 SEM 图像 (CNT 在衬底阵列的低倍率 SEM 图像 上垂直生长, 并且 CNT 位点是无规则的)^[19]

图 2.6 镍覆盖玻璃上 CNT 的生长

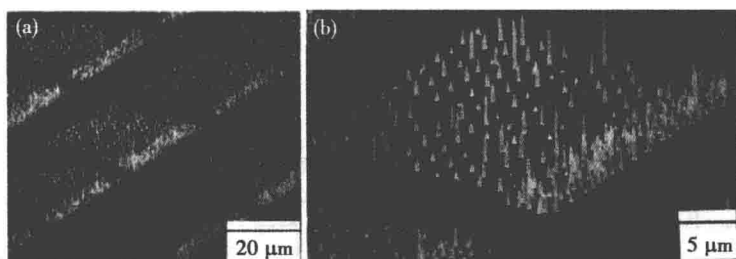


图 2.7 高度有序碳纳米管阵列的 SEM 图像^[20]

为了更好地获得周期性催化纳米颗粒, 开发了聚苯乙烯微球光刻技术^[21,22]。图 2.8(a)显示了蜂窝状格子图案中排列的碳纳米管。碳纳米管通过微球光刻制备的周期性图案化催化剂生长, 如图 2.8(b)所示。从那时起, 垂直生长的 CNT 是可控制的。这些 3D 对齐的 CNT 具有广泛的应用, 例如场发射显示器、物理和生物传感器等。

同时, 使用热 CVD 方法垂直于衬底表面生长超长 CNT 阵列^[23,24], 特别是水辅助 CVD 方法^[25]。表 2.2 列出了 CNT 阵列的大事件。在发现的各种 CNT 相关结构中, 本书主要讨论的是 SWCNT, DWCNT, MWCNT 和竹状或纤维状排列的 CNT 的阵列。

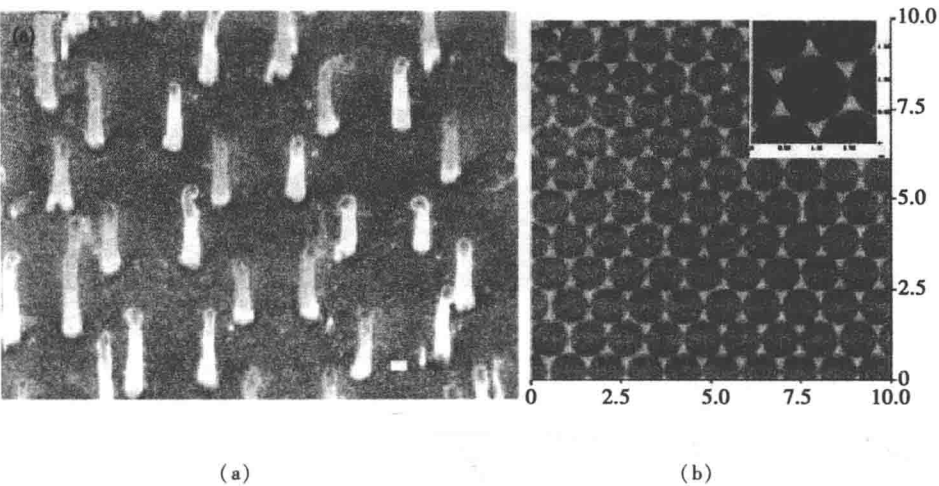


图 2.8 通过 PECVD 生长的排列 CNT 的蜂窝阵列的 SEM 图像

[其中(b)为在(a)中生长 CNT 的 Ni 催化点的 AFM 图像。Ni 催化点由聚苯乙烯微球掩模制备。(b)中插图为镍点的较高放大图像^[21]]

表 2.2 CNT 阵列的大事件

时间（年）	学 者	事 件
1994	Ajayan, et al.	多壁碳纳米管聚合物
1995	deHeer, et al.	多壁碳纳米管薄膜
1996	Li, et al.	多孔氧化硅上生长多壁碳纳米管
1996	Thess, et al.	单壁碳纳米管束
1997	Terrones, et al.	图案化催化剂上生长阵列
1998	Ren, et al.	玻璃上大面积生长
1999	Ren, et al.	三维有序碳纳米管阵列
2002	Wei, et al.	在沉底表面上垂直或平行生长
2003	Huang, et al.	蜂窝状阵列的碳纳米管
2003	Rao, et al.	单壁碳纳米管排列在基片表面
2004	Hata, et al.	在基片表面形成单壁碳纳米管丛

2.2 碳纳米管的结构

到目前为止，学者们已经合成了各种碳纳米管，例如单壁碳纳米管（SWCNT），双壁碳纳米管（DWCNT），多壁碳纳米管（MWCNT）和竹状碳纳