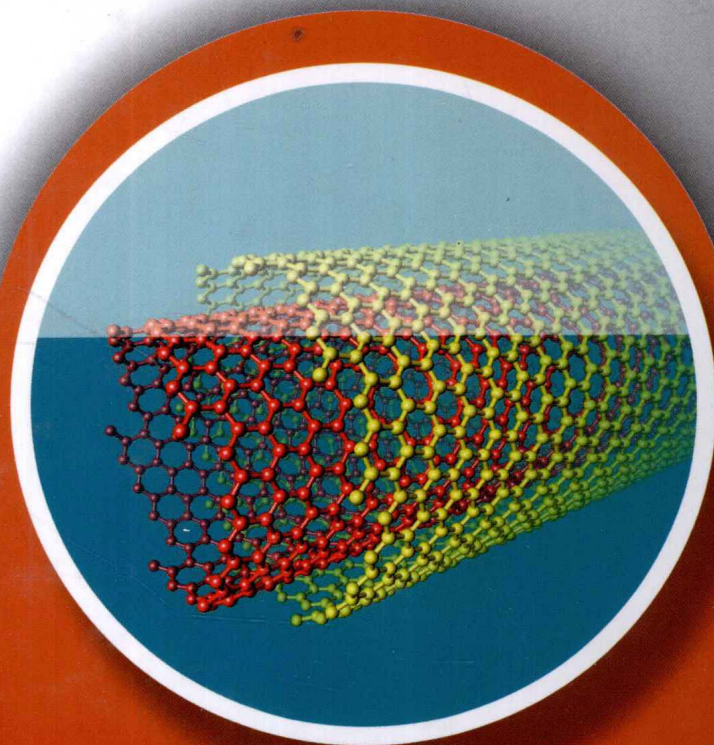


碳纳米管科学 合成、性质与应用

Carbon Nanotube Science Synthesis, Properties and Applications

Peter J. F. Harris



CAMBRIDGE

原版引进



科学出版社

www.sciencep.com

Synthesis, Properties and Applications

碳纳米管科学

合成、性质与应用

PETER J. F. HARRIS
University of Reading, UK

科学出版社
北 京

导 读

《碳纳米管科学》一书由英国 Reading 大学 Peter Harris 教授编写，由剑桥大学出版社于 2009 年出版。本书从碳纳米管的发现到各种制备技术，从纳米管的结构到电学、力学、光学、热学性质，从纳米管的纯化到化学和生物功能化、复合材料及其性质，从基本的表征技术到应用，从最初的研究到最新的成果，对近二十年来有关碳纳米管研究所涉及的各个领域都作了系统全面地介绍。本书在全面介绍碳纳米管研究成果的同时，对代表性工作的实验、表征过程及理论计算等的描述也非常详细，即易懂又深入。为了弥补篇幅限制所带来的不足，在每一章节后，作者都提供和推荐了相关的综述文献，便于读者查阅。在每一章最后都有一个讨论，它既是简要的总结，又提出了作者自身非常有见解的展望。本书具有基础、简洁、全面、客观等特点，非常适合于对碳纳米管感兴趣的各类读者。

本书在导论中回顾了人们使用碳、研究碳的历史，简述了 C_{60} 和碳纳米管的发现以及碳纳米管研究的概况。碳纳米管的发现和富勒烯的研究密不可分。1985 年，利用激光蒸发石墨，Kroto 等发现了 C_{60} 。受到美国著名建筑学家 Buckminster Fuller 穹形结构建筑的启发，Kroto 等将 C_{60} 的确定为由十二个五元环和二十个六元环组成的封闭笼形结构，并将其命名为 Buckminsterfullerene，而将这一类具有封闭笼形的分子统称为 Fullerene。虽然至今还没有正式的中文译名，习惯上将 Fullerene 翻译为富勒烯，而对于具体的分子则直接称“碳 xx”（xx 为原子数），如 C_{60} 称为碳六十， C_{70} 称为碳七十等。正是由于 Kroto 等推测出了 C_{60} 的笼形结构，同时，1990 年 Krätschmer 等利用直流电弧法实现了富勒烯的宏量制备，从而能够在实验上证明了 C_{60} 的结构，确认其为碳的第三种同素异形体，Kroto、Curl 和 Smalley 于 1996 年获得了诺贝尔化学奖。

日本 NEC 的电镜学家饭岛澄男（Sumio Iijima）博士多年从事碳材料的结构研究。1991 年，他在用透射电子显微镜观察直流电弧法制备富勒烯时形成的阴极沉积物时，发现了由几个石墨层形成的同心管状新结构，饭岛将其命名为碳纳米管。对于谁发现了碳纳米管的问题，本书作了公正的评价，认为饭岛的贡献功不可没。正像 C_{60} 的发现一样，虽然在 Kroto 等人的工作前，已有球对称 C_{60} 分子的理论预测，类似的激光蒸发实验及其质谱图已经发表（Rohlfing 等 1984 年发表的质谱图现被公认为是富勒烯领域最经典的质谱图），但是由于 Kroto 等正确预测了 C_{60} 分子的结构，推动了富勒烯这个新领域的发展，因此，将 C_{60} 的发现归功于他们。毫无疑问，类似于现在碳纳米管的管状结构在上世纪 50 年代起就有陆续报道，但是饭岛是真正提出碳纳米管概念和结构的第一人，正是由于饭

岛的工作推动了碳纳米管以至于整个纳米领域的蓬勃发展，因此，将碳纳米管的发现归功于饭岛也是不无道理的。

本书第2章和第3章总结了碳纳米管的合成方法，主要包括电弧蒸发法、激光蒸发法、热处理法和化学气相沉积法。电弧蒸发法既是发现碳纳米管的方法，也是宏量制备碳纳米管的重要方法。通过改变阳极石墨棒中的催化剂和气氛条件，电弧蒸发法实现了单壁、双壁和多壁碳纳米管的选择性制备。作者对电弧蒸发的装置和实验条件进行了详细介绍，并在安全性方面提出了建议。激光蒸发法不仅是发现 C_{60} 的方法，也是合成碳纳米管的一种重要方法。将掺有金属催化剂的石墨作为靶标，在激光蒸发下可生产高纯度、高结晶度的单壁碳纳米管。尽管用电弧法和激光法合成碳纳米管已经取得成功，然而关于碳纳米管的形成机理却众说纷纭，本书对各种可能的机理进行了总结。与电弧法和激光法相比，化学气相沉积法具有可控性更强以及可规模化生产的优势。在发现碳纳米管之前，化学气相沉积法已被用于合成碳纤维材料，此法在合成碳纳米管的应用，既丰富和发展了方法本身，也极大推动了碳纳米管科学的发展。利用化学气相沉积法可以合成各种特殊形貌的碳纳米管，如碳纳米管组成的图案、垂直或平行于基底的碳纳米管阵列、碳纳米管纱线等等。

上述各种方法制备的碳纳米管虽然在形貌、结晶度等上有区别，但通常都含有金属催化剂、无定形碳和碳纳米颗粒等杂质，因此需要纯化处理。第4章总结了多壁与单壁碳纳米管的纯化方法。金属杂质可用酸处理的方法除去，无定形碳和碳纳米颗粒可用氧化剂将其氧化为气体。值得注意的是，碳纳米颗粒和碳纳米管这两种物质与氧化剂反应的行为很相似，需要很好的控制实验条件才能达到选择性氧化除去碳纳米颗粒的目的。除了化学方法之外，一些物理方法也可用来纯化碳纳米管。例如，过滤或离心碳纳米管粗品在表面活性剂的分散体系可以使碳纳米管与杂质分离。为了实现碳纳米管的应用，纯化之后的碳纳米管需要加工处理成一定的形态，如碳纳米管薄膜、阵列及纺丝。书中对碳纳米管的多种处理方法进行了介绍。目前合成的碳纳米管样品往往是金属型与半导体型碳纳米管的混合物，很多应用往往只需要金属型或半导体型碳纳米管，因此，这两种类型单壁碳纳米管的分离也是碳纳米管研究的一个重要方向。第4章最后部分简要介绍了金属型和半导体型碳纳米管的分离方法，这些方法都是建立在两类碳纳米管性质的差异上，包括在导电性、介电常数、化学反应活性等方面的差异。

第5章从理论和实验两方面描述了碳纳米管的结构。单壁碳纳米管可以认为是笼型结构富勒烯分子在一维方向上的延伸，也可以认为是由石墨层卷曲而成的封闭的管状结构，而多壁碳纳米管则由多个石墨层卷曲而成的封闭套筒结构。因此，每一层纳米管壁的结构可以用单层石墨的卷曲矢量来描述，由此可以推算碳纳米管的直径、手性角、对称性等参数。理论上，在不考虑碳纳米管端部的富勒烯半球结构的情况下，结构完整的碳纳米管中的碳原子全部以六边形网格状排

列，碳纳米管应呈现出直线型结构。而实验上经常观察到结构弯折的碳纳米管，这是由于碳纳米管结构的六边形网络中成对引入五边形和七边形缺陷引起的。对于一个给定结构的碳纳米管，其端部具有一个或多个可匹配的富勒烯半球结构。书中总结了从碳纳米管的结构来找出与其匹配的富勒烯半球的方法。确定碳纳米管结构最直接、最常用的方法是透射电子显微镜。从碳纳米管的透射电子显微镜图像或电子衍射图案，可以确定碳纳米管的卷曲指数。此外，利用扫描隧道显微镜也可以直接观测到碳纳米管中碳原子的排列方式。

以二维单层石墨的能带结构为基础，第6章介绍了单壁碳纳米管能带结构的理论研究。在实验上获得单壁碳纳米管之前，理论研究就已表明，单壁碳纳米管的导电性依赖于其管壁碳原子的排列方式，可以为金属性或半导体性。金属性碳纳米管具有弹道电子输运的特性，而半导体性碳纳米管表现出极高的载流子迁移率。基于碳纳米管的纳电子器件是碳纳米管科学中最活跃的研究领域之一，书中对这方面的重要研究进展进行了总结。此外，碳纳米管的场发射性质使其在显示器领域有良好的应用前景，书中也进行了这方面的介绍。

因为碳纳米管中的碳原子均以共价键连接，因此预计其具有优异的力学性能。第7章首先总结了碳纳米管力学性质的理论研究，详细介绍了实验测试的方法及其结果。本章的第二部分介绍了碳纳米管的光学性质。碳纳米管的吸收光谱和荧光光谱均反映出了碳纳米管能带结构的信息，从二维荧光光谱中可以直接获得样品中半导体型碳纳米管的带隙宽度，进而可以对碳纳米管的卷曲指数进行指认。拉曼光谱是碳纳米管研究中最常用的方法之一。从拉曼光谱中可以获得碳纳米管的直径和带隙宽度等信息，并且单根碳纳米管的拉曼光谱可以用来确定碳纳米管的卷曲指数。本章的第三部分对碳纳米管的热学性质进行了简要介绍，实验研究表明结构较完美的多壁碳纳米管具有很好的导热性。

第8章介绍了碳纳米管的化学功能化。碳纳米管功能化的最初目是在碳纳米管上连接亲水基团，使原本疏水的碳纳米管变得亲水，从而可以分散于水中。在对碳纳米管化学性质的研究逐渐深入之后，碳纳米管的化学修饰已应用到很多领域，包括碳纳米管复合材料及传感器的制备等。碳纳米管的化学修饰分为共价修饰和非共价修饰两大类。碳纳米管的外壁、端部及缺陷处都具有反应活性，可以进行共价修饰。在碳纳米管外壁上的共价修饰会破坏碳原子之间的共轭 π 键，因而会影响碳纳米管的电学性质。而非共价修饰则避免了这一问题。非共价修饰的方法主要利用了修饰物与碳纳米管之间的范德华作用或 π - π 作用。碳纳米管功能化的研究热点之一是在碳纳米管上连接生物分子。碳纳米管能够穿透细胞膜，因而碳纳米管可望用作输运药物或其他生物分子的载体。作者总结了用蛋白质与核酸功能化碳纳米管的方法及其应用。

碳纳米管优异的电学和力学性质使其在复合材料中具有广泛的应用前景。第9章介绍了基于碳纳米管的复合材料研究。目前研究最多的是碳纳米管与高分子

的复合材料，制备的方法包括溶液混合、熔融混合及原位聚合等。碳纳米管的掺入能显著提高高分子的力学性能，并改善高分子的电学性质。除了高分子复合材料以外，书中还简要介绍了碳纳米管与陶瓷、其他碳材料及金属的复合材料。在复合材料中，碳纳米管与基底材料之间键合强弱以及碳纳米管的分散均匀程度是影响复合材料性能的关键因素。

第 10 章的主要内容是碳纳米管的管内填充及异质纳米管。碳纳米管具有纳米级别的空腔，因此碳纳米管的管内填充成为研究物质在纳米限域空间中的结构与性质的重要手段。结构完整的碳纳米管的端部为封口结构，为了进行填充，需要将端口打开。书中首先介绍了使多壁碳纳米管开口的方法，包括高温气相氧化及酸处理。接下来举例介绍了已成功填充入多壁碳纳米管的物质，研究最多的是无机物的填充，此外生物分子的填充也是研究者感兴趣的内容。与多壁碳纳米管相比，单壁和双壁碳纳米管具有更小的直径，因此限域效应更加明显。作者重点介绍了无机物与富勒烯在单壁和双壁碳纳米管中的新颖结构与性质。除了固相物质以外，碳纳米管也可以吸附气体分子，作者回顾了碳纳米管储氢这一领域的研究进展与争议。本章的第二部分内容是异质纳米管，包括硼-氮-碳纳米管、氮-碳纳米管及硼-碳纳米管，作者总结了这几种纳米管的合成方法及其结构特征。

第 11 章介绍了碳纳米管作为探针及传感器的应用研究。与传统探针相比，碳纳米管的细长形状使其具有更高的分辨率。书中总结了碳纳米管探针的制作方法，并列举了应用实例。碳纳米管的导电性对周围气氛非常敏感，因此可用作气体传感器。利用碳纳米管与生物分子之间的相互作用，可探测溶液中特定的生物分子。此外，碳纳米管的性质与环境的一些物理参数密切相关，通过检测碳纳米管性质的变化，可探测压力、碳纳米管外液体流速等物理参数的改变。

在第 12 章的总结中，作者概括了碳纳米管科学中的里程碑式研究成果。最后，作者指出制约碳纳米管科学发展的核心问题仍是碳纳米管的生长机理，认为只有完全理解了碳纳米管的生长机理，才能可控地制备指定结构和高质量的碳纳米管，并进一步实现碳纳米管在多方面的应用。

总的来说，本书以简洁易懂的方式介绍了碳纳米管的基本知识和碳纳米管科学的最新研究进展。本书既可作为研究生学习碳纳米管知识的入门读物，也可作为科研人员了解碳纳米管研究全貌或其中某一领域研究现状的优秀参考书。

施祖进
北京大学化学与分子工程学院
2010.6

前 言

本书最初是想作为前一本书《碳纳米管及其相关结构——二十一世纪的新材料》(剑桥大学出版社, 1999 年)的第二版来写。然而, 由于本领域在 1999 年以来的迅速发展, 在写作的过程中内容越来越多, 使我意识到我根本上就是写了一本新书。新的书名也反映了这种情况, 同时大部分涉及“相关结构”的内容均被忽略, 现在此书几乎完全只包含碳纳米管本身。如前一本书一样, 我得到了世界上许多同事的巨大帮助, 他们中的许多人还提供了图片的拷贝和抽印件。下面的名单中肯定不能完全包括所有帮助过我的人, 如有遗漏, 我在此表示歉意。我还要强调, 本书中如有错误将由我本人负责。

我要感谢: Pulickel Ajayan、Lizzie Brown、Marko Burghard、成会明、戴宏杰、Walt De Heer、Cees Dekker、Chris Ewels、John Gallop、Jason Hafner、Michael Holzinger、Martin Hulman、姜开利、Hiromichi Kataura、Ian Kinloch、Ralph Krupke、Alan Lau、Cheol Jin Lee、Jannik Meyer、Geoff Mitchell、Pasha Nikolaev、Henk Postma、任志锋、Daniel Resasco、Andrew Rinzler、Milo Shaffer、宋文辉、Kazu Suenaga、Sander Tans、Kenneth Teo、Edman Tsang、Daniel Ugart、Bruce Weisman 和 Karen Winey。

我还要感谢剑桥大学出版社给予的鼓励 and 耐心。

最重要的, 我要感谢我的妻子 Elaine 和女儿 Katy 和 Laura 给予始终的爱和支持。

Peter Harris
2008 年 11 月于 Twyford
(施祖进 译)

Preface

This book was originally conceived as a second edition of my earlier work *Carbon nanotubes and related structures: new materials for the twenty-first century* (Cambridge University Press, 1999). However, the field has expanded rapidly since 1999, and the tale grew in the telling, to the point where I realized I had essentially written a new book. The new title reflects this, as well as the fact that most of the material concerned with ‘related structures’ has been omitted: the book now focuses almost entirely on carbon nanotubes themselves. As with the first book, I have benefited enormously from the freely given assistance of colleagues from around the world, many of whom have also provided copies of images and preprints. The following list almost certainly fails to include all who have helped me, so I apologize for any omissions. I also stress that any errors which remain in the book are my responsibility alone.

I wish to thank: Pulickel Ajayan, Lizzie Brown, Marko Burghard, Hui-Ming Cheng, Hongjie Dai, Walt De Heer, Cees Dekker, Chris Ewels, John Gallop, Jason Hafner, Michael Holzinger, Martin Hulman, Kaili Jiang, Hiromichi Kataura, Ian Kinloch, Ralph Krupke, Alan Lau, Cheol Jin Lee, Jannik Meyer, Geoff Mitchell, Pasha Nikolaev, Henk Postma, Zhifeng Ren, Daniel Resasco, Andrew Rinzler, Milo Shaffer, Wenhui Song, Kazu Suenaga, Sander Tans, Kenneth Teo, Edman Tsang, Daniel Ugarte, Bruce Weisman and Karen Winey.

I would also like to thank Cambridge University Press for their encouragement and patience.

Most importantly, I want to thank my wife, Elaine, and daughters Katy and Laura for their continuing love and support.

Peter Harris,
Twyford, November 2008

目 录

前言

1 导论	1
1.1 巴克敏斯特富勒烯	2
1.2 富勒烯结构碳纳米管	3
1.3 单壁和双壁碳纳米管	5
1.4 催化生长的碳纳米管	6
1.5 谁发现了碳纳米管?	7
1.6 碳纳米管的研究	8
1.7 本书的内容	10
参考文献	11
2 合成 I: 电弧、激光蒸发和热处理法	14
2.1 多壁碳纳米管的电弧蒸发合成	14
2.1.1 早期工作	14
2.1.2 电弧蒸发技术: 进一步发展	16
2.1.3 石墨的替代物	18
2.1.4 电弧蒸发法的安全性考虑	18
2.2 多壁碳纳米管在电弧中的生长机理	19
2.2.1 一般性描述	19
2.2.2 气相生长	20
2.2.3 液相生长	21
2.2.4 固相生长	22
2.2.5 结晶模型	23
2.3 多壁碳纳米管的高温热处理合成	24
2.4 单壁碳纳米管的电弧蒸发合成	27
2.5 单壁碳纳米管的激光蒸发合成	30
2.6 单壁碳纳米管在电弧和激光蒸发中的生长机理	31
2.6.1 气-液-固模型	32
2.6.2 固-固模型	34
2.7 双壁碳纳米管的电弧蒸发合成	36
2.8 讨论	37

参考文献	38
3 合成 II: 催化化学气相沉积及其相关的方法	43
3.1 多壁碳纳米管的催化合成: 1991 年前的工作	44
3.2 多壁碳纳米管的催化合成: 1991 年后的工作	46
3.2.1 在基底上生长多壁碳纳米管阵列	48
3.2.2 纳米管的直接纺纱	51
3.3 多壁碳纳米管的催化生长机理	52
3.4 单壁碳纳米管的催化合成	55
3.4.1 生长单壁碳纳米管所需的条件	55
3.4.2 大规模催化合成单壁碳纳米管	58
3.4.3 单壁碳纳米管纤维的制备	59
3.4.4 单壁碳纳米管的定向生长	61
3.4.5 单壁碳纳米管的结构控制制备	63
3.5 催化生长单壁碳纳米管的形成机理	65
3.5.1 气-液-固机理	65
3.5.2 化学气相沉积生长的固相机理?	66
3.6 双壁碳纳米管的催化合成	68
3.7 多壁碳纳米管的电化学合成	70
3.8 通过热处理金属掺杂碳制备多壁碳纳米管	70
3.9 讨论	71
参考文献	72
4 纯化和处理	80
4.1 多壁碳纳米管的纯化	80
4.1.1 电弧蒸发所得多壁碳纳米管	80
4.1.2 催化所得多壁碳纳米管	81
4.2 单壁碳纳米管的纯化	83
4.2.1 酸处理和氧化	83
4.2.2 功能化	85
4.2.3 物理技术	85
4.2.4 评估纯度	86
4.3 多壁碳纳米管的处理	86
4.3.1 多壁碳纳米管的分散和聚集	86
4.3.2 多壁碳纳米管的取向排列	87
4.3.3 纯多壁碳纳米管纺纱	89

4.3.4	多壁碳纳米管薄膜	91
4.3.5	多壁碳纳米管的断裂和剪切	91
4.4	单壁碳纳米管的处理	92
4.4.1	单壁碳纳米管的取向排列和组装	92
4.4.2	纯单壁碳纳米管纺纱	95
4.4.3	单壁碳纳米管薄膜	96
4.4.4	单壁碳纳米管的长度控制	98
4.5	金属型和半导体型单壁碳纳米管的分离	99
4.5.1	选择性消除法	99
4.5.2	介电电泳法	100
4.5.3	选择性功能化法	100
4.6	讨论	101
	参考文献	102
5	结构	107
5.1	碳材料的化学键	107
5.2	碳纳米管的结构：理论讨论	109
5.2.1	碳纳米管的矢量标记	109
5.2.2	纳米管的单胞	110
5.2.3	纳米管的对称性分类	112
5.2.4	六边形格位中的缺陷	114
5.2.5	多壁碳纳米管中的层结构	116
5.2.6	纳米管封口的理论	118
5.3	实验研究：电弧蒸发所得多壁碳纳米管	121
5.3.1	层结构：实验观察	121
5.3.2	多壁碳纳米管的电子衍射	124
5.3.3	多壁碳纳米管的横截面形状	124
5.3.4	多壁碳纳米管的封口结构	126
5.3.5	关节状连接和分叉结构	127
5.4	实验研究：催化法所得多壁碳纳米管	130
5.5	实验研究：单壁碳纳米管	132
5.5.1	一般特征	132
5.5.2	单壁碳纳米管的电子衍射	133
5.5.3	单壁碳纳米管的高分辨透射电子显微镜分析	136
5.5.4	单壁碳纳米管的扫描隧道显微镜分析	137
5.6	中子衍射	140

5.7 讨论	140
参考文献.....	141
6 物理性质 I: 电子学	146
6.1 石墨的电学性质	146
6.2 纳米管的电学性质: 理论	148
6.2.1 单壁管的能带结构	148
6.2.2 管壁弯曲和管间作用的影响	151
6.2.3 纳米管中的电子输运	152
6.2.4 磁场的影响	153
6.3 碳纳米管的电学性质: 实验测量	155
6.3.1 有关多壁碳纳米管的早期研究	155
6.3.2 单壁碳纳米管的结构与电学性质的关系	156
6.3.3 量子电导	159
6.3.4 纳米管在磁场中的电学性质	163
6.3.5 超导电性	164
6.4 纳米电子器件	164
6.4.1 二极管	164
6.4.2 场效应晶体管	166
6.4.3 逻辑电路	167
6.5 纳米管的磁学性质	168
6.6 纳米场发射器	170
6.7 结论	172
参考文献.....	173
7 物理性质 II: 力学、光学、热	179
7.1 碳纳米管的力学性能	179
7.1.1 理论预测	179
7.1.2 实验测试: 多壁碳纳米管	182
7.1.3 实验测试: 单壁碳纳米管	188
7.2 碳纳米管的光学性质	188
7.2.1 吸收光谱	189
7.2.2 荧光光谱	190
7.3 拉曼光谱	192
7.4 纳米管的热导性质	196
7.5 纳米管的物理稳定性	187

7.6 讨论	198
参考文献	199
8 纳米管的化学和生物学	204
8.1 共价功能化	204
8.1.1 管端和缺陷功能化	205
8.1.2 管壁功能化	206
8.2 非共价功能化	211
8.3 化学功能化纳米管的表征	214
8.4 生物功能化	214
8.4.1 蛋白质	214
8.4.2 核酸	217
8.5 碳纳米管的毒性	218
8.6 讨论	220
参考文献	220
9 碳纳米管复合物	227
9.1 碳纳米管/高分子复合物的制备	227
9.1.1 溶液混合法	227
9.1.2 熔融法	229
9.1.3 原位聚合法	230
9.1.4 纳米管对聚合物结构的影响	231
9.2 碳纳米管/高分子复合物的性质	232
9.2.1 机械性能	232
9.2.2 电学性质	235
9.3 碳纳米管/陶瓷复合物	237
9.4 碳纳米管/碳复合物	239
9.5 碳纳米管/金属复合物	239
9.6 讨论	240
参考文献	241
10 填充及异质纳米管	247
10.1 电弧蒸发填充	247
10.2 多壁碳纳米管的化学法开口和填充	248
10.2.1 早期工作	248
10.2.2 酸处理开口	249

10.2.3 开口管的填充	251
10.3 催化生长多壁管的填充	252
10.4 多壁管中的水	255
10.5 单壁和双壁碳纳米管的填充	255
10.5.1 填充无机材料	255
10.5.2 填充富勒烯:“纳米豆荚”	257
10.6 纳米管中的气体	263
10.6.1 氢气	263
10.6.2 其他气体	264
10.7 异质纳米管	265
10.3.1 硼-碳-氮管	265
10.3.2 碳-氮管	267
10.3.3 碳-硼管	267
10.8 讨论	268
参考文献	269
11 探针和传感器	275
11.1 用于原子力显微镜的纳米管探针	275
11.1.1 纳米管探针的制备:机械装配	275
11.1.2 纳米管探针的制备:化学气相沉积	277
11.1.3 使用纳米管探针的原子力显微镜图像	278
11.2 气体传感器	280
11.3 生物传感器	282
11.4 物理传感器	283
11.5 讨论	285
参考文献	285
12 总结	289
12.1 碳纳米管研究要点	289
12.2 最后的感想	292
参考文献	293
姓名索引	296
主题索引	299

Contents

Preface

page xi

1	Introduction	1
	1.1 Buckminsterfullerene	2
	1.2 Fullerene-related carbon nanotubes	3
	1.3 Single- and double-walled nanotubes	5
	1.4 Catalytically produced carbon nanotubes	6
	1.5 Who discovered carbon nanotubes?	7
	1.6 Carbon nanotube research	8
	1.7 Scope of the book	10
	References	11
2	Synthesis I: arc- and laser-vaporization, and heat treatment methods	14
	2.1 Production of multiwalled nanotubes by arc-evaporation	14
	2.1.1 Early work	14
	2.1.2 The arc-evaporation technique: further developments	16
	2.1.3 Alternatives to graphite	18
	2.1.4. Safety considerations for the arc-evaporation method	18
	2.2 Growth mechanisms of multiwalled nanotubes in the arc	19
	2.2.1 General comments	19
	2.2.2 Vapour phase growth	20
	2.2.3 Liquid phase growth	21
	2.2.4 Solid phase growth	22
	2.2.5 The crystallization model	23
	2.3 Production of multiwalled nanotubes by high-temperature heat treatments	24
	2.4 Production of single-walled nanotubes by arc-evaporation	27
	2.5 Production of single-walled nanotubes by laser vaporization	30
	2.6 Growth mechanisms of SWNTs in the arc and laser methods	31
	2.6.1 Vapour-liquid-solid models	32
	2.6.2 Solid-state models	34

2.7	Arc-evaporation synthesis of double-walled nanotubes	36
2.8	Discussion	37
	References	38
3	Synthesis II: catalytic chemical vapour deposition and related methods	43
3.1	Catalytic synthesis of multiwalled nanotubes: pre-1991 work	44
3.2	Catalytic synthesis of multiwalled nanotubes: post-1991 work	46
3.2.1	Growth of aligned MWNTs on substrates	48
3.2.2	Direct spinning of nanotube yarns	51
3.3	Growth mechanisms of catalytically produced MWNTs	52
3.4	Catalytic synthesis of single-walled nanotubes	55
3.4.1	Conditions required to produce SWNTs	55
3.4.2	Large-scale catalytic synthesis of SWNTs	58
3.4.3	Preparation of SWNT strands	59
3.4.4	Directed growth of SWNTs	61
3.4.5	Synthesis of SWNTs with defined structures	63
3.5	Growth mechanisms of catalytically produced SWNTs	65
3.5.1	Vapour-liquid-solid mechanisms	65
3.5.2	A solid-state mechanism for CVD growth?	66
3.6	Catalytic synthesis of double-walled nanotubes	68
3.7	Electrochemical synthesis of multiwalled nanotubes	70
3.8	Synthesis of MWNTs by heat treatment of metal-doped carbon	70
3.9	Discussion	71
	References	72
4	Purification and processing	80
4.1	Purification of multiwalled tubes	80
4.1.1	MWNTs produced by arc-evaporation	80
4.1.2	Catalytically-produced MWNTs	81
4.2	Purification of single-walled tubes	83
4.2.1	Acid treatment and oxidation	83
4.2.2	Functionalization	85
4.2.3	Physical techniques	85
4.2.4	Assessing purity	86
4.3	Processing of multiwalled nanotubes	86
4.3.1	Multiwalled nanotube suspensions and assemblies of pure MWNTs	86
4.3.2	Alignment and arrangement of MWNTs	87
4.3.3	Pure MWNT fibres	89
4.3.4	MWNT sheets	91
4.3.5	Breaking and cutting of MWNTs	91
4.4	Processing of single-walled tubes	92
4.4.1	Alignment and arrangement of SWNTs	92
4.4.2	Pure SWNT strands	95

4.4.3	SWNT sheets	96
4.4.4	Length control of SWNTs	98
4.5	Separating metallic and semiconducting single-walled nanotubes	99
4.5.1	Selective elimination	99
4.5.2	Dielectrophoresis	100
4.5.3	Selective functionalization	100
4.6	Discussion	101
	References	102
5	Structure	107
5.1	Bonding in carbon materials	107
5.2	The structure of carbon nanotubes: theoretical discussion	109
5.2.1	Vector notation for carbon nanotubes	109
5.2.2	Unit cells of nanotubes	110
5.2.3	Symmetry classification of nanotubes	112
5.2.4	Defects in the hexagonal lattice	114
5.2.5	The layer structure of multiwalled nanotubes	116
5.2.6	Theory of nanotube capping	118
5.3	Experimental studies: multiwalled nanotubes produced by arc-evaporation	121
5.3.1	The layer structure: experimental observations	121
5.3.2	Electron diffraction of MWNTs	124
5.3.3	The cross-sectional shape of multiwalled nanotubes	124
5.3.4	MWNT cap structure	126
5.3.5	Elbow connections and branching structures	127
5.4	Experimental studies: multiwalled nanotubes produced by catalysis	130
5.5	Experimental studies: single-walled nanotubes	132
5.5.1	General features	132
5.5.2	Electron diffraction of SWNTs	133
5.5.3	HRTEM of SWNTs	136
5.5.4	Scanning tunnelling microscope of SWNTs	137
5.6	Neutron diffraction	140
5.7	Discussion	140
	References	141
6	Physical properties I: electronic	146
6.1	Electronic properties of graphite	146
6.2	Electronic properties of nanotubes: theory	148
6.2.1	Band structure of single-walled tubes	148
6.2.2	Effect of curvature and of tube-tube interactions	151
6.2.3	Electron transport in nanotubes	152
6.2.4	Effect of a magnetic field	153