

总 序

人类社会的发展水平，多以材料作为主要标志。在我国近年来颁发的《国家创新驱动发展战略纲要》、《国家中长期科学和技术发展规划纲要(2006—2020年)》、《“十三五”国家科技创新规划》和《中国制造2025》中，材料都是重点发展的领域之一。

随着科学技术的不断进步和发展，人们对信息、显示和传感等各类器件的要求越来越高，包括高性能化、小型化、多功能、智能化、节能环保，甚至自驱动、柔性可穿戴、健康全时监/检测等。这些要求对材料和器件提出了巨大的挑战，各种新材料、新器件应运而生。特别是自20世纪80年代以来，科学家们发现和制备出一系列低维材料(如零维的量子点、一维的纳米管和纳米线、二维的石墨烯和石墨炔等新材料)，它们具有独特的结构和优异的性质，有望满足未来社会对材料和器件多功能化的要求，因而相关基础研究和应用技术的发展受到了全世界各国政府、学术界、工业界的高度重视。其中富勒烯和石墨烯这两种低维碳材料的发现者还分别获得了1996年诺贝尔化学奖和2010年诺贝尔物理学奖。由此可见，在新材料中，低维材料占据了非常重要的地位，是当前材料科学的研究前沿，也是材料科学、软物质科学、物理、化学、工程等领域的重要交叉，其覆盖面广，包含了很多基础科学问题和关键技术问题，尤其在结构上的多样性、加工上的多尺度性、应用上的广泛性等使该领域具有很强的生命力，其研究和应用前景极为广阔。

我国是富勒烯、量子点、碳纳米管、石墨烯、纳米线、二维原子晶体等低维材料研究、生产和应用开发的大国，科研工作者众多，每年在这些领域发表的学术论文和授权专利的数量已经位居世界第一，相关器件应用的研究与开发也方兴未艾。在这种大背景 and 环境下，及时总结并编撰出版一套高水平、全面、系统地反映低维材料与器件这一国际学科前沿领域的基础科学原理、最新研究进展及未来发展和应用趋势的系列学术著作，对于形成新的完整知识体系，推动我国低维材料与器件的发展，实现优秀科技成果的传承与传播，推动其在新能源、信息、光电、生命健康、环保、航空航天等战略新兴领域的应用开发具有划时代的意义。

为此，我接受科学出版社的邀请，组织活跃在科研第一线的三十多位优秀科学家积极撰写“低维材料与器件丛书”，内容涵盖了量子点、纳米管、纳米线、石墨烯、石墨炔、二维原子晶体、拓扑绝缘体等低维材料的结构、物性及其制备方

法，并全面探讨了低维材料在信息、光电、传感、生物医用、健康、新能源、环境保护等领域的应用，具有学术水平高、系统性强、涵盖面广、时效性高和引领性强等特点。本套丛书特色鲜明，不仅全面、系统地总结和归纳了国内外在低维材料与器件领域的优秀科研成果，展示了该领域研究的主流和发展趋势，而且反映了编著者在各自研究领域多年形成的大量原始创新研究成果，将有利于提升我国在这一前沿领域的学术水平和国际地位、创造战略新兴产业，并为我国产业升级、提升国家核心竞争力提供学科基础。同时，这套丛书的成功出版将使更多的年轻研究人员和研究生获取更为系统、更前沿的知识，有利于低维材料与器件领域青年人才的培养。

历经一年半的时间，这套“低维材料与器件丛书”即将问世。在此，我衷心感谢李玉良院士、谢毅院士、俞书宏教授、谢素原教授、张跃教授、康飞宇教授、张锦教授等诸位专家学者积极热心的参与，正是在大家认真负责、无私奉献、齐心协力下才顺利完成了丛书各分册的撰写工作。最后，也要感谢科学出版社各级领导和编辑，特别是翁靖一编辑，为这套丛书的策划和出版所做出的一切努力。

材料科学创造了众多奇迹，并仍然在创造奇迹。相比于常见的基础材料，低维材料是高新技术产业和先进制造业的基础。我衷心地希望更多的科学家、工程师、企业家、研究生投身于低维材料与器件的研究、开发及应用行列，共同推动人类科技文明的进步！



成会明

中国科学院院士，发展中国家科学院院士
清华大学，清华-伯克利深圳学院，低维材料与器件实验室主任
中国科学院金属研究所，沈阳材料科学国家研究中心先进炭材料研究部主任

Energy Storage Materials 主编

SCIENCE CHINA Materials 副主编

前 言

在过去的 20 余年, 科学界共同见证了碳纳米管领域的蓬勃发展, 无数的科技工作者在该领域倾注了大量的心血, 也取得了诸多令人振奋的成就。随着人们对碳纳米管的生长原理、制备方法、性能与应用的认识不断深入, 碳纳米管的产业化应用也随之发展起来。碳纳米管直径和手性的多样性使其具有丰富的结构调控空间, 结构决定性能, 制备决定未来, 这就使得碳纳米管的控制制备在碳纳米管的基础研究和产业化应用中成为至关重要的一环。

我国科学家活跃在碳纳米管研究领域的世界前沿, 取得了诸多令世界瞩目的成就。例如, 老一辈科学家中国科学院物理研究所解思深院士在我国率先开展了碳纳米管的研究, 在碳纳米管垂直阵列的制备、谱学和物性研究方面取得了开创性的成就; 清华大学范守善院士在超顺排碳纳米管阵列和碳纳米管薄膜的制备和应用方面取得了突出成就。在他们的引领下, 时至今日, 我国科学家仍然在碳纳米管的可控制备方面位于世界前列。这为我国在相关领域的深入探索和产业化应用提供了宝贵机遇。

笔者自 2000 年起致力于单壁碳纳米管的控制制备和谱学研究, 十八年来, 历经研究组十几届研究生的集体智慧和不懈奋斗, 逐渐在单壁碳纳米管的化学气相沉积法控制制备方面积累了较为丰富的经验, 在单壁碳纳米管的定向生长、金属/半导体选择性生长、手性控制制备和拉曼光谱表征等方面收获了很多心得, 也取得了一些有意义的成果。与此同时, 笔者也较为详细地掌握了世界范围内该领域取得的重要成果和进展, 并对碳纳米管的未来形成了一些自己的认识。也正出于这样的原因, 在收到科学出版社的邀稿时, 我们才敢欣然应允, 决定撰写这本专门讲述碳纳米管可控制备的书籍。

本书基于笔者多年的科研工作, 并结合国内外最新研究进展, 从碳纳米管的基本结构、性能与分类出发, 力图系统而深入地介绍碳纳米管的化学气相沉积制备、碳纳米管水平/垂直阵列的控制制备方法、碳纳米管海绵/薄膜/纤维的制备方法和碳纳米管的导电属性与手性的控制方法, 并讨论了该领域依然存在的挑战与机会。希望本书为碳纳米管相关领域的科学工作者、青年学子和企业家提供参考。

本书由张锦、张莹莹负责框架的设定、章节的撰写以及统稿和审校。全书共分 8 章: 第 1 章, 绪论; 第 2 章, 碳纳米管的结构、表征及性质; 第 3 章, 碳纳米管的化学气相沉积生长; 第 4 章, 碳纳米管水平阵列的化学气相沉积控制制备;

第5章，碳纳米管垂直阵列的化学气相沉积控制制备；第6章，碳纳米管宏观体的控制制备；第7章，碳纳米管的导电属性与手性控制制备；第8章，总结与展望。本书主要素材来自著者课题组多年的研究成果，特别感谢团队中张树辰、赵秋辰、林德武、王泽群、蹇木强、阎哲、王惠民等人的科研贡献和支持。另外，张树辰和蹇木强在全书的校对方面做了许多细致的工作。感谢他们所付出的巨大努力！

衷心感谢国家重点研发计划“纳米科技”专项（纳米碳材料产业化关键技术及重大科学前沿，编号：2016YFA0200100）、“973”计划项目（碳纳米管的导电属性与手性控制制备方法及原理研究，编号：2011CB932601）和国家优秀青年科学基金项目（碳纳米管的控制制备与特性研究，编号：51422204）等对相关研究的长期支持！

诚挚地感谢科学出版社的相关领导和编辑！特别感谢翁靖一编辑，她以极大的热情和耐心引导了本书策划、编审、校正和出版的全过程，没有她的倾力付出，本书是不可能完成的。感谢高微编辑在校稿中所给予的细致指导。感谢为本书顺利出版做出贡献的所有人！

谨以此书献给奋斗在碳纳米管研究领域的同事们、有志于在碳纳米管研究领域大展宏图的企业家们和承载着未来希望的青年学子们！

探微索纳，格物致知。祝愿大家驰骋在碳纳米管领域享受探索的乐趣，并使得碳纳米管释放其蕴含的巨大潜力，更好地服务于人类与世界！

由于碳纳米管的研究日新月异，加之作者知识水平和表达能力方面的局限性，书中难免存在疏漏或不足之处，欢迎读者批评指正。

张 锦 张莹莹

2018年8月于北京大学

目 录

总序

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 碳纳米管的结构	1
1.2 碳纳米管的制备方法	3
1.2.1 电弧法	3
1.2.2 激光烧蚀法	4
1.2.3 其他制备方法	5
1.3 碳纳米管的性质及应用	5
1.3.1 碳纳米管的电学性质及应用	6
1.3.2 碳纳米管的力学性能	6
1.3.3 碳纳米管的光学性能	7
1.3.4 碳纳米管的热学性能	8
1.3.5 碳纳米管的场致发射性能	8
参考文献	9
第 2 章 碳纳米管的结构、表征及性质	15
2.1 碳纳米管的结构	15
2.1.1 碳纳米管的几何结构	16
2.1.2 碳纳米管的电子结构	17
2.1.3 碳纳米管的声子结构	19
2.2 碳纳米管的表征	20
2.2.1 碳纳米管的形貌表征	20
2.2.2 碳纳米管的直径表征	24
2.2.3 碳纳米管的电子结构表征	27
2.2.4 碳纳米管的螺旋角表征	30
2.2.5 碳纳米管的手性表征	32
2.3 碳纳米管的性质	40

2.3.1	碳纳米管的电学性质	40
2.3.2	碳纳米管的力学性质	42
2.3.3	碳纳米管的热学性质	44
2.3.4	碳纳米管的光学性质	45
2.3.5	碳纳米管的化学性质	46
	参考文献	51
第3章	碳纳米管的化学气相沉积生长	60
3.1	化学气相沉积技术	61
3.1.1	化学气相沉积系统的组成	61
3.1.2	化学气相沉积技术的原理和理论模型	64
3.1.3	化学气相沉积技术的分类	65
3.1.4	碳纳米管的化学气相沉积制备	68
3.2	碳纳米管生长的催化剂	69
3.2.1	催化剂的分类	69
3.2.2	催化剂制备技术	73
3.2.3	催化剂对管壁数与直径的影响	78
3.2.4	催化剂对碳纳米管结构的影响	80
3.3	碳纳米管的生长机理与生长模式	81
3.3.1	碳纳米管的气-液-固和气-固生长机理	81
3.3.2	碳纳米管的生长模式	89
3.4	碳纳米管化学气相沉积生长过程的调控	96
3.4.1	温度对碳纳米管生长的影响	97
3.4.2	气氛对碳纳米管生长的影响	102
	参考文献	106
第4章	碳纳米管水平阵列的化学气相沉积控制制备	111
4.1	碳纳米管水平阵列的结构、特性及应用	111
4.1.1	碳纳米管水平阵列的结构	111
4.1.2	碳纳米管水平阵列的特性及应用	112
4.2	晶格定向法制备碳纳米管水平阵列	119
4.2.1	碳纳米管水平阵列的分类与生长机理	119
4.2.2	晶格定向法制备高密度水平阵列	128
4.3	气流诱导法制备碳纳米管水平阵列	134
4.3.1	气流诱导法生长碳纳米管的机理	135
4.3.2	超长碳纳米管水平阵列的制备	136

4.3.3	壁数与直径控制	140
4.3.4	高密度超长碳纳米管水平阵列的生长	142
4.3.5	碳纳米管水平阵列的光学可视化及可控操纵	144
4.4	电场诱导法制备碳纳米管水平阵列	150
4.4.1	电场诱导定向的机理	151
4.4.2	电场诱导碳纳米管生长的影响因素	153
	参考文献	157
第 5 章	碳纳米管垂直阵列的化学气相沉积控制制备	164
5.1	碳纳米管垂直阵列的结构、性质及应用	164
5.1.1	碳纳米管垂直阵列的结构	164
5.1.2	碳纳米管垂直阵列的性质及应用	168
5.2	碳纳米管垂直阵列的制备方法及原理	175
5.2.1	浮动催化剂法及原理	175
5.2.2	预沉积催化剂法及原理	176
5.2.3	模板法及原理	179
5.2.4	碳纳米管垂直阵列的转移	180
5.3	单壁碳纳米管垂直阵列的制备	181
5.3.1	调控催化剂法	181
5.3.2	水辅助化学气相沉积法	183
5.3.3	氧辅助化学气相沉积法	186
5.4	超顺排碳纳米管垂直阵列的制备	187
5.4.1	超顺排碳纳米管垂直阵列的结构及应用	187
5.4.2	超顺排碳纳米管垂直阵列的制备方法	192
5.5	高密度碳纳米管垂直阵列的制备	195
5.5.1	调控催化剂法	195
5.5.2	调控缓冲层法	198
5.5.3	后处理法	199
	参考文献	201
第 6 章	碳纳米管宏观体的控制制备	209
6.1	碳纳米管宏观体简介	209
6.2	碳纳米管三维宏观体的制备、性质及应用	210
6.2.1	碳纳米管三维宏观体的制备	211
6.2.2	碳纳米管三维宏观体的性质及应用	216
6.3	碳纳米管二维宏观体的制备、性质及应用	218

6.3.1	碳纳米管二维宏观体的制备	218
6.3.2	碳纳米管二维宏观体的性质及应用	223
6.4	碳纳米管纤维的制备	230
6.4.1	碳纳米管纤维的结构、性质及应用	230
6.4.2	湿法纺丝	232
6.4.3	干法纺丝	235
	参考文献	239
第7章	碳纳米管的导电属性与手性控制制备	247
7.1	金属/半导体型碳纳米管的选择性生长	247
7.1.1	气体刻蚀法	248
7.1.2	外场辅助法	253
7.1.3	催化剂设计法	256
7.1.4	碳源调控法	261
7.2	金属/半导体型碳纳米管的分离方法	265
7.2.1	生长后刻蚀法	266
7.2.2	胶带法	269
7.2.3	溶胶-凝胶色谱法	271
7.2.4	密度梯度超高速离心	273
7.2.5	利用生物分子的选择性分离方法	275
7.3	特定手性碳纳米管的控制制备	279
7.3.1	碳纳米管的成核热力学	279
7.3.2	碳纳米管的生长动力学	285
7.3.3	催化剂诱导的手性控制	288
7.3.4	无催化剂的碳纳米管外延生长及克隆	296
	参考文献	301
第8章	总结与展望	307
8.1	碳纳米管的应用与需求	308
8.2	碳纳米管的控制制备方法总结	310
8.2.1	均一管径碳纳米管的制备	311
8.2.2	特定电子结构碳纳米管的制备	312
8.2.3	手性可控的碳纳米管合成	314
8.2.4	碳纳米管聚集态的控制	317
8.2.5	碳纳米管的宏量生产	319
8.3	展望	320
	参考文献	322
	关键词索引	327



爱因斯坦说：“想象力比知识更重要”，而碳(C)作为周期表中的第六号元素，在过去的几十年里，以其独特的排列组合方式和由此而构建的具有独特性能的新材料，一次又一次地突破了人们的想象，令全世界共同见证了碳材料的巨大潜力。石墨和金刚石是人类最早认识的碳的同素异形体。然而，由单质碳构成的物质远不止这两种。1985年，Smalley等^[1]用激光轰击石墨靶发现了C₆₀，它是由碳原子以sp²杂化为主结合形成的稳定分子，具有60个顶点和32个面，其中12个面为正五边形，20个面为正六边形，因其形似足球，称为“足球烯”。后来，人们又陆续发现了其他含碳原子更多的具有类似笼状结构的碳物质，这些物质和C₆₀一起被命名为“富勒烯”(fullerene)。C₆₀的发现大大丰富了人们对碳的认识。在富勒烯研究的推动下，1990年初开始有关圆筒状富勒烯分子的理论研究。1991年，日本NEC公司的饭岛(Iijima)用高分辨透射电子显微镜观察到了碳纳米管并在*Nature*杂志上进行了报道^[2]，正式揭开了人类研究碳纳米管的序幕。随后，2004年，单层的石墨烯材料被报道^[3]。在这短短的20年里，人类依次发现了上述三种碳纳米材料，它们优异的性能一直吸引着全世界的科学家进行深入探索，而这种发现仍在继续。其中，碳纳米管的研究热潮已经持续了20余年，人们对其生长原理、制备方法、性能与应用的认识不断深入。碳纳米管具有独特的中空管状一维结构，而且其结构具有丰富的调控空间，“结构决定性能”，“制备决定未来”，这也使得碳纳米管的结构控制制备变得尤为关键。本章作为全书的开篇，旨在使读者先对碳纳米管有一个宏观认识。下面将简要概述碳纳米管的结构、制备方法、性质及应用。

1.1 碳纳米管的结构

1991年1月，Iijima^[2]用高分辨透射电子显微镜研究电弧蒸发法产生的炭黑时发现，阴极炭黑中含有一些针状物，这些针状物由直径为4~30 nm、长约1 μm、数目为2~50的同心管组成，这是最早被观察到的多壁碳纳米管。1993年，Iijima

和 Ichihashi^[4]及 IBM 公司的 Bethune 等^[5]又各自独立地合成了单壁碳纳米管。

碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)可以看作是由石墨片层卷曲而成的无缝中空管,其末端可以通过半个富勒烯球封口。碳纳米管管壁上的碳原子以 sp^2 杂化方式成键,以六元环为基本结构单元;石墨的层数可以从一层到上百层,层间距离为 0.34 nm 左右;只含有一层石墨片层的称为单壁碳纳米管(single-walled carbon nanotubes, SWNTs),含有一层以上石墨片层的统称多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes, MWNTs),其中又包括双壁碳纳米管(double-walled carbon nanotubes, DWNTs)、少壁碳纳米管(few-walled carbon nanotubes, FWNTs)等^[6]。多壁碳纳米管的直径可以从几纳米到几十纳米不等。单壁碳纳米管的直径大多数集中在 0.8~2.0 nm;直径大于 3 nm 时单壁碳纳米管就不稳定,容易发生管的塌陷;单壁碳纳米管的直径也不能太小,小直径的碳纳米管由于管壁的弯曲应力而变得很不稳定,迄今发现的单壁碳纳米管的最小直径^[7]约为 0.4 nm。碳纳米管的长度差别也很大,早期合成的碳纳米管通常为几微米,现在已经可以合成长度为数毫米甚至数十厘米的碳纳米管^[8],因此碳纳米管的长径比(aspect ratio)一般在 10^3 以上,甚至可以达到 10^8 ,是典型的一维材料。

碳纳米管的结构丰富多样。其中,单壁碳纳米管可以看作是由单层石墨片卷曲而成的管体,因此其基本结构取决于碳原子的六角点阵二维石墨片是如何“卷起来”形成圆筒的^[9]。不同的单壁碳纳米管对应不同的卷曲矢量,任意单壁碳纳米管的结构都可以用一个整数对 (n, m) 来表示,对应着不同的直径(d_t)和手性角(θ)。由于石墨烯六边形网格的对称性, $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ 。当 $m=0$ 时, $\theta=0^\circ$,为锯齿型(zigzag)碳纳米管;当 $n=m$ 时, $\theta=30^\circ$,为扶手椅型(armchair)碳纳米管;除以上两种结构之外的单壁碳纳米管的 θ 都在 0° 到 30° 之间,统称手性(chiral)碳纳米管。本书的 2.1.1 小节中会更加详细地解析单壁碳纳米管的结构,在此不再赘述。

由于碳纳米管有如此多样化的结构,表征碳纳米管的结构显得尤其重要。目前,常用的表征技术如下:通常用扫描电子显微镜(SEM)或者原子力显微镜(AFM)来观察碳纳米管的形貌,如长度、密度、团聚体、在表面的分布等;用透射电子显微镜(TEM/HRTEM)^[2, 4, 5]可以直接观测碳纳米管的直径,结合电子衍射^[10],还可以用来推测单壁碳纳米管的 (n, m) 指数,但是得到清晰的衍射照片有较高的技术难度;另外,扫描隧道显微镜(STM)^[11]能够直接观察单壁碳纳米管表面的电子分布,比较准确地给出其直径和螺旋角,结合扫描隧道谱(STS)还能提供其能带结构的信息,这种技术在单壁碳纳米管的基础研究中发挥着重要作用,同时,它对实验样品和实验条件的要求也比较苛刻。除上述方法之外,还有一些间接的表征手段,例如,共振拉曼光谱^[12]能够提供单壁碳纳米管的直径、导电性及 (n, m) 指数信息;通过在碳纳米管表面修饰其他物质的方法,可以用光学显微

镜直接观察单根碳纳米管^[13]等。本书的 2.2 节中将详细介绍碳纳米管形貌、直径、电子结构、螺旋角、手性结构的表征方法。

1.2 碳纳米管的制备方法

先进的碳纳米管制备技术是碳纳米管真正实用化的关键基础。如何以较低的成本进行碳纳米管的宏量制备？如何提高碳纳米管的纯度、减少碳纳米管的缺陷？如何进行特定结构碳纳米管的控制制备？这些问题一直是科学家们关注和研究的热点。最初制备的碳纳米管样品是缠绕在一起的聚团，后来表面生长技术出现并逐渐发展起来，如今已经实现了在表面上制备特定取向的碳纳米管，并且其长度和密度都已经达到了比较理想的水平。追求总是无止境的。例如，在上述基础上，科学家们还在继续努力以期实现对碳纳米管更精细的结构调控，如特定手性碳纳米管的制备等。

目前，碳纳米管的制备方法主要有三种：电弧法^[4, 14](arc-discharge)、激光烧蚀法^[15](laser ablation)和化学气相沉积法^[16](chemical vapor deposition, CVD)。其中，本书的主要内容是基于 CVD 技术的碳纳米管的结构控制制备，在第 3 章中将全面介绍 CVD 技术的原理、实验装置和影响因素等。因此，此处仅对电弧法和激光烧蚀法进行介绍。

1.2.1 电弧法

电弧法最初是用来合成 C₆₀ 的一种方法^[17]，1991 年，Iijima 在用电弧法制备 C₆₀ 的过程中，首次观察到了多壁碳纳米管^[2]。1993 年，Iijima 和 Ichihashi^[4]及 Bethune 等^[15]又分别用电弧法成功合成出单壁碳纳米管。电弧法的设备比较复杂，但是工艺参数较易控制。

其主要原理为，在充有一定压力惰性气体的真空反应室中，采用面积较大的石墨棒(直径为 20 mm)作阴极，面积较小的石墨棒(直径为 10 mm)作阳极。电弧放电过程中，两石墨电极间通过反馈始终保持约 1 mm 的小间隙，阳极石墨棒不断被消耗，在阴极沉积出含有碳纳米管、富勒烯、石墨微粒、无定形碳及其他形式的碳纳米粒子的混合物，同时在反应室的壁上沉积由无定形碳和富勒烯等碳纳米粒子组成的烟灰(soot)。

用电弧法制备单壁碳纳米管的一般工艺是：在石墨棒里钻一个轴向的孔洞，然后在孔洞里填满致密的金属和石墨混合物粉体，以此石墨棒作为阳极，通过复合阳极中石墨和金属的共蒸发来制备单壁碳纳米管。用电弧法制备单壁碳纳米管必须使用催化剂，目前已有多种不同的纯金属单质或混合物催化剂被用来填充石墨棒，包括铁、钴、镍、铬、锰、铜、钨、铂、银、钨、钛、钎、镧、铈等单金

属及铁/钴、铁/镍、铁/钴/镍、镍/钷、钴/镍、钴/铂、钴/铜等混合金属^[18]，其中最普遍应用的是镍/钷和钴/镍催化剂。

“溶入-析出”模型^[19]普遍用来描述电弧法或激光烧蚀法生长单壁碳纳米管的过程，该模型包括三个步骤：碳源分解后产生的碳原子与裸露的催化剂表面接触并溶于催化剂中；溶解的碳在催化剂内部扩散；碳被运输到催化剂粒子表面的其他位点并以碳纳米管的形式析出。该模型将在第3章中进行详细的介绍，这里不再赘述。

目前，电弧法已经可以半连续或连续地制备 SWNTs^[19, 20]，利用电弧法大量制备 SWNTs 已经有了工业规模的应用。在电弧法制备单壁碳纳米管的过程中，电弧电流、电压、惰性气体种类及催化剂是该方法中至关重要的因素。研究批量化生产单壁碳纳米管的关键就是探索电弧法的最佳工艺和装备组合。目前，电弧法制备的单壁碳纳米管是进行溶液相方法分离碳纳米管最主要的原料来源之一。

1.2.2 激光烧蚀法

1995年，Smalley等^[21]发现利用激光蒸发含有金属石墨棒(Ni、Co作催化剂)的方法可以制备单壁碳纳米管，而后，通过改进实验条件，发现该方法可以制备出纯度高达70%、直径均匀的单壁碳纳米管管束^[15]。激光烧蚀法的基本装置是将一根催化剂/石墨混合的石墨靶放置在一个长形石英管中，该石英管则置于一加热炉中；当炉温升至1200℃时，将惰性气体充入管内，并将一束激光聚焦在石墨靶上；石墨靶在激光的照射下生成气态碳，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单壁碳纳米管。除了利用含有金属的石墨棒进行电弧放电制备碳纳米管外，人们还发现在适当的条件下，利用脉冲激光^[22]、连续激光^[23]或日光照射^[24]碳-金属复合靶也可以制备出单壁碳纳米管。

激光烧蚀法的基本原理是利用激光的高能量对复合靶上的金属和碳进行加热，例如，典型的10 ns、300 mJ的激光脉冲可以使约 10^{17} 个碳原子和 10^{15} 个金属原子蒸发进入被预热至1200℃的氩气气氛中。激光脉冲照射时，复合靶表面温度可以升至接近6000 K，在这个过程中，能量被持续不断地转移到复合靶上，不仅增加了固体的热能，还提供了用于熔融物质并蒸发物质的能量^[25]。激光脉冲结束后，由于大量的热能被用于额外的碳原子蒸发，样品表面的温度也将迅速降至大约4000 K，在之后的40~50 ns中，热量相对缓慢地通过热传导转移至靶块体上，温度降至2000 K左右^[25]。通常情况下，激光烧蚀制备的产物中，石墨微粒的含量较电弧法少。这也在一定程度上解释了激光烧蚀法制备的单壁碳纳米管的产率高及产物相对容易纯化这一事实。除此之外，激光烧蚀法的反应气氛、催化剂的混合及其他反应条件都与电弧法十分相似，这两种方法制备单壁碳纳米管的机理是基本一致的。

在激光烧蚀法中,影响碳纳米管产率的因素主要包括炉体温度、缓冲气体种类及其流速、靶体中金属的含量等^[26-28]。关于激光烧蚀法,人们同样关心的一个问题就是批量制备^[29]。基于激光烧蚀法,人们已经发展了两种可行的方法来批量制备单壁碳纳米管。一种是用连续激光为热源制备单壁碳纳米管^[29a]。例如,利用2 kW同轴二氧化碳激光器照射1100℃氩气流中的石墨和镍/钴混合粉末,炭灰产物的产率是5 g/h,其中,单壁碳纳米管的含量为20%~40%,管径为1.2~1.3 nm。另一种是用脉冲激光为热源制备单壁碳纳米管^[29b],其主要是使用自由电子激光器(FEL)产生的超快脉冲,由它来照射碳-金属靶体,使其蒸发。生成的单壁碳纳米管灰状物在冷区以1500 mg/h的速率被收集。如果自由电子激光器输出100%的功率,则可以期待产率达到45 g/h,单壁碳纳米管的管径为0.4~1 nm,长度为5~20 μm^[29b]。以上说明激光烧蚀法也是一种放量制备单壁碳纳米管的可行性办法。

1.2.3 其他制备方法

除电弧法、激光烧蚀法和化学气相沉积法外,人们后来还发展了一些其他方法,如水热法^[30]、火焰法^[31]、超临界流体技术^[32]、水中电弧法^[33]、固相热解法^[34]及太阳能法^[35]等,但是这些方法本质上主要是上述三大方法的改进,如加热方式、生长气氛等,在此不再赘述。目前,无论是在工业领域,还是在实验室研究中,仍然以上述三大方法为主。

在单壁碳纳米管的制备中,与化学气相沉积法相比,电弧法和激光烧蚀法裂解石墨产生碳蒸气制备的碳纳米管的结构缺陷较少(主要是指有较少的金属杂质残余和无定形碳沉积)。然而,电弧法和激光烧蚀法也都有自身局限性,例如,激光烧蚀法由于设备的局限性不适合规模化制备;电弧法不仅对设备要求高,同时电弧温度达3000~3700℃,容易导致形成的碳纳米管被烧结在一起,造成一定缺陷,且易与其他的副产品、纳米微粒等杂质烧结在一起,对随后的分离与提纯不利。此外,在上述两种过程中,很难对碳纳米管的结构进行精细控制。因此,它们不能满足对单壁碳纳米管的需求,如对尺寸分布的控制、在特定位置的制备、手性的一致性及后续提纯的难易等。相比之下,化学气相沉积方法在碳纳米管的精细结构控制、特定取向生长、宏观形貌调控和放量生产等方面具有独特的优势,是最有潜力实现碳纳米管结构控制的批量生长技术。因此,本书主要讨论如何通过化学气相沉积技术进行碳纳米管的结构控制制备。

1.3 碳纳米管的性质及应用

碳纳米管独特的结构赋予了它多方面的独特性质,从而使其在诸多领域具有重要的应用价值。碳纳米管一方面继承了石墨优良的导电本征特性,另一方面是

极其少见的具有大长径比、可以稳定存在且具有一定刚性的一维体系，其独特的结构决定了它具有非常优异的物理(电学、光学、力学、热学等)和化学性质。下面将对其性质进行简要介绍^[36]。

1.3.1 碳纳米管的电学性质及应用

绝大多数多壁碳纳米管可以呈现金属属性，具有很好的导电性。利用这个特点，多壁碳纳米管可以用作导电添加剂与高分子、陶瓷等复合制备导电复合材料，也可以用于制作导电墨水、透明导电电极、超级电容器或者锂离子电池的电极等。

单壁碳纳米管可以呈现金属性或者半导体性，两种类型的碳纳米管在电学性质上既有共同点，又有明显差异。例如，结构完美的金属型单壁碳纳米管具有量子导线的特征^[37]，即金属型碳纳米管的电阻不随其长度的增加而改变，其输运过程具有弹道运输的特点，此特性避免了在其他材料中因较大电流密度通过引起的过度热耗散的弊端。对于金属型碳纳米管， σ - π 杂化作用使 π 电子离域性更强，使其能够呈现出良好的导电性，其电导率高达 10^6 S/m，比石墨更高。对于半导体型碳纳米管，其完美的结构使弹性散射较小，载流子输运主要为非弹性散射，故其电子迁移率要高于本征硅基半导体材料，约为硅的 10 倍以上，高达 10^5 $\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ^[38]。同时其带隙可以通过管径进行调节，因此半导体型碳纳米管可用于制备场效应晶体管。

在碳纳米管发现的 20 余年中，人们在碳纳米管的纳电子学应用方面做了大量深入的研究和探索，尤其是关于碳纳米管高性能场效应晶体管的研究。1998 年，第一个室温碳纳米管场效应晶体管^[39]被成功构建，自此，碳纳米管相关的电子学研究主要集中在场效应晶体管器件及其集成电路方面，这些器件方面的研究确立了碳纳米管在纳电子学应用上几乎独一无二的地位。碳纳米管可以承载极高的电流密度 (10^9 A/cm²)，碳纳米管器件的输运饱和电流可达 $25 \mu\text{A}$ ^[38,40]。2012 年，IBM 公司制备了沟道长度为 9 nm 的碳纳米管场效应晶体管^[41]，器件的亚阈值摆幅为 94 mV/dec。2017 年，北京大学彭练矛课题组利用石墨烯刻槽，使碳纳米管场效应晶体管的沟道可以进一步缩减为 5 nm^[42]。此外，碳纳米管的两种导电属性可以结合使用，使全碳集成电路成为可能，同时这种电路也具有生物兼容性、柔性等诸多优点。

1.3.2 碳纳米管的力学性能

众所周知，碳纤维被广泛应用于制备超轻高强的复合材料，这主要是应用了 C—C sp^2 杂化键的超高强度，但是由于碳纤维中不可避免地存在大量缺陷，其力学性质和理论预测值还相差较远。碳纳米管正是由 sp^2 杂化形成的 C—C 共价键组成，而且缺陷较少，因此从结构上推测，碳纳米管是迄今人类发现的最高强度的纤维。理论计算和实验结果表明^[43]，C—C 之间 σ 键的构成使得碳纳米管的拉伸

强度可以高达 100 GPa, 为钢的 50 倍左右, 断裂伸长率高达 15%~20%, 结构完美的碳纳米管的杨氏模量更是高达 1 TPa 以上, 约为钢的 5 倍, 这些性能都要远远高于目前的其他任何材料。1996 年, Treacy 等^[43a]第一次利用实验手段对碳纳米管的力学性能进行了测量, 主要是在透射电子显微镜中通过测量碳纳米管的热振动幅度来估测其杨氏模量, 为 0.40~4.15 TPa。Yu 等^[44]利用放置在扫描电子显微镜中的拉伸设备对 15 根单壁碳纳米管进行了测量, 发现这些单壁碳纳米管的拉伸强度仅为 13~52 GPa, 杨氏模量为 320~1470 GPa, 断裂伸长率一般低于 5.3%。由此可见, 实验观测到的碳纳米管的力学性能要低于理论预测值, 最主要的问题在于测量所使用的碳纳米管结构并不完美, 缺陷的存在往往会降低碳纳米管的力学性能。因此, 只有制备出高质量无缺陷的碳纳米管才能充分发挥其优异的力学性能, 这也对碳纳米管的控制生长提出了又一新的挑战。

考虑到碳纳米管的密度一般只有钢铁密度的六分之一, 强度却可以达到钢铁的一百倍以上, 因此, 碳纳米管被认为是刚性最强和强度最大的“超级纤维”^[45], 这就使得碳纳米管在力学增强添加剂、超强纤维、防弹衣, 甚至太空天梯^[46]等领域具有广阔的应用前景。此外, 碳纳米管还被用作扫描探针显微镜的探针^[47]和“纳米秤”^[48], 这正是应用了其优异的力学性能和一维纳米尺度的结构特征。

1.3.3 碳纳米管的光学性能

单壁碳纳米管具有量子化的电子能带结构, 其中, 半导体型碳纳米管的电子能带结构中存在着能带间隙, 而且能隙的大小随着碳管结构的变化而变化, 这使得单壁碳纳米管成为独特的光电子材料。光致发光 (photoluminescence) 性能^[49]是单壁碳纳米管研究中一个很重要的领域。分散在溶液中的半导体型单壁碳纳米管能够吸收光子发出荧光^[49a], 它所吸收的光子的波长与其态密度 (density of states, DOS) 中范霍夫奇点之间的间距匹配, 而它所发射的荧光波长反映了能隙 E_{11}^S 的大小, 这使得光致发光实验成为提供单壁碳纳米管能带结构和管径分布信息的有力工具; 另外, 悬空的单根单壁碳纳米管也能发生光致发光现象, 这已经在最近的实验中被观察到^[49b, 49c]。碳纳米管器件中还能发生光致导电 (photoconductivity) 现象^[50], 实验发现, 连在两个电极之间的单根碳纳米管在激光的照射下, 可以检测到光电流。除了光致发光以外, 碳纳米管还可以发生电致发光 (electroluminescence), 电致发光是由电流的注入而引起电子-空穴对复合而放出光子的现象, 在单壁碳纳米管的场效应晶体管 (field effect transistor, FET) 中, 可以通过栅极偏压调制单壁碳纳米管与电极之间的接触和单壁碳纳米管能带的弯曲, 从而在碳纳米管的两端分别注入电子和空穴, 电子和空穴在碳纳米管中结合并发射光子^[51]。另外, 通过调节栅极偏压, 甚至可以精确调制电子-空穴结合的具体区域^[51a]。

1.3.4 碳纳米管的热学性能

碳纳米管的热学性能是由二维石墨片层的热学性质、碳纳米管的特殊结构与微小尺寸决定的。高温下，碳纳米管的热学性质与石墨相似，而低温下小直径碳纳米管的声子量子化效应逐渐明显。石墨和金刚石具有极其优良的导热性能，而碳纳米管的轴向导热性能比石墨还好，这起源于碳纳米管很好的晶化程度和较长的声子自由程。根据实验检测^[10]，室温下，单根直径为 1.7 nm 的单壁碳纳米管的热导为 3500 W/(m·K)，这使得碳纳米管有望作为良好的热传导材料或热传导材料的添加剂，从而用于热管理材料领域。此外，碳纳米管的热膨胀系数^[52]很小，而且径向比轴向膨胀率更小，其数量级都在 10^{-5} K^{-1} ，这与较大的 C—C 键强度有关。另外，碳纳米管的热电 (thermopower, TEP) 性能^[53]也是相关研究领域之一，由于它的 TEP 性能对周围气体的吸附非常敏感，因此可以用于制备气体传感器。

1.3.5 碳纳米管的场致发射性能

在固体内部存在着大量的电子，而这些电子都被一定的表面势垒束缚在固体内部。只有在一定的外界能量作用下或通过消除电子束缚的办法，才能使电子从固体内部通过表面向真空逸出，这种现象称为电子逸出或电子发射。电子发射是真空电子技术的基础，各种真空电子器件如电子枪、微波管、微波源、气体放电器件、真空显示器件、光电转换成像器件等都是以此为电子源。场致发射是指利用强电场在表面上形成隧道效应而将固体内部的电子拉到真空中，是一种实现大功率密度电子流的有效方法。自 20 世纪 90 年代后期以来，场致发射材料研究的热点集中到碳纳米管材料。纳米级的尖端、大长径比、高强度、高韧性、良好的热稳定性和导电导热性，使碳纳米管具备了高性能场发射材料的基本特征。在各种条件下的测试结果均表明碳纳米管是优异的场发射材料^[54]，具有突出的开启电场、阈值、场发射电流密度、稳定性等，显示出良好的应用前景。目前，碳纳米管在场发射平板显示器、场发射电子枪等方面已经有产品问世，这表明了碳纳米管在场发射领域的巨大发展潜力^[55]。

以上提到的是碳纳米管的性质和应用中几个最有特色的研究领域，并不能涵盖碳纳米管的全部性质。在本书的 2.3 节中还将对其性质做进一步的介绍。

综上所述，碳纳米管具有独特的一维管式结构和丰富多样的细分结构。根据其管壁数、直径、手性等具体结构参数的不同，碳纳米管可呈现优异而各具特色的电学、力学、光学、热学等性能，这使得碳纳米管既具有重要的基础研究价值，又具有极为广阔的应用前景。正是其独特的结构、优异的性能和广泛的应用价值，吸引了全世界众多优秀的科学家对碳纳米管的研究倾注了巨大热情，并取得了很多振奋人心的成就。过去的 20 余年，人们在碳纳米管的制备、性能研究和应用方

面都取得了长足的进步,例如,通过精准控制催化剂结构实现了特定手性碳纳米管的高选择性生长,成功制备了世界第一台碳纳米管计算机等。尽管如此,仍有很多问题尚待解决。制备决定未来,结构决定性质,这使得碳纳米管的结构可控制备决定了其在实际应用中的发展进程,特别是针对碳纳米管在微纳电子学领域的应用来说,碳纳米管结构的精准可控制备极为关键。在碳纳米管的制备方面,尽管人们已经找到了某些特定结构碳纳米管的选择性制备方法,但是仍未能实现根据需求对碳纳米管管径、导电属性、手性的精准合成。未来不仅要求建立精准的合成方法,还需要在此基础上实现特定结构碳纳米管的批量化制备。无论考虑精准合成还是批量制备,化学气相沉积法都是一种极具潜力的碳纳米管制备方法。本书聚焦于碳纳米管的化学气相沉积法结构控制制备,将由浅入深,从碳纳米管的基本结构、表征方法及性质出发,介绍碳纳米管化学气相沉积法生长的基本原理与技术,总结碳纳米管在水平阵列、垂直阵列、宏观体的控制制备方面的技术现状,分析和讨论其在导电属性与手性的选择性制备方面的进展与机遇,最后对碳纳米管结构控制制备技术的未来发展进行展望。

1959年,著名物理学家费曼曾预言:“如果有一天人们可以按照自己的意愿排列原子和分子,那将会造就什么样的奇迹?”这是关于纳米技术最初的梦想。事实上,在预言不到60年的今天,人们已经实现了对某些原子和分子的操纵和排列。我们有理由相信,终有一天,人类将可以按照自己的意愿排列碳原子,实现特定结构碳纳米管的精准合成,进而实现批量化生产,这无疑会大大推动碳纳米管的实用化进程,使其真正造福于世界和人类。

参 考 文 献

- [1] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F, Smalley R E. C_{60} : Buckminsterfullerene. *Nature*, 1985, 318: 162.
- [2] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354: 56.
- [3] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306 (5696): 666-669.
- [4] Iijima S, Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 1993, 363: 603.
- [5] Bethune D S, Klang C H, Vries M S, Gorman G, Savoy R, Vazquez J, Beyers R. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, 1993, 363: 605.
- [6] (a) Liang Y X, Wang T H. A double-walled carbon nanotube field-effect transistor using the inner shell as its gate. *Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures*, 2004, 23 (1-2): 232-236; (b) Kim Y A, Muramatsu H, Hayashi T, Endo M, Terrones M, Dresselhaus M S. Fabrication of high-purity, double-walled carbon nanotube buckypaper. *Chemical Vapor Deposition*, 2006, 12 (6): 327; (c) Tu Z C, Ou-Yang Z C. A molecular motor constructed from a double-walled carbon nanotube driven by temperature variation. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2004, 16 (8): 1287-1292; (d) Qiu H X, Shi Z J, Zhang S L, Gu Z N, Qiu J S. Synthesis and Raman scattering study of double-walled carbon nanotube peapods. *Solid State Communications*, 2006, 137 (12): 654-657.

- [7] Tang Z K, Sun H D, Wang J, Chen J, Li G. Mono-sized single-wall carbon nanotubes formed in channels of $\text{AlPO}_{4.5}$ single crystal. *Applied Physics Letters*, 1998, 73 (16) : 2287-2289.
- [8] (a) Huang S M, Woodson M, Smalley R, Liu J. Growth mechanism of oriented long single walled carbon nanotubes using “fast-heating” chemical vapor deposition process. *Nano Letters*, 2004, 4 (6) : 1025-1028; (b) Huang S M, Cai X Y, Liu J. Growth of millimeter-long and horizontally aligned single-walled carbon nanotubes on flat substrates. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125 (19) : 5636-5637; (c) Liu J. Growth of ultralong and aligned single walled carbon nanotubes using a “fast heating” chemical vapor deposition method. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 2004, 227: U273; (d) Huang L M, Cui X D, White B, O'Brien S P. Long and oriented single-walled carbon nanotubes grown by ethanol chemical vapor deposition. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108 (42) : 16451-16456; (e) Kim W, Choi H C, Shim M, Li Y M, Wang D W, Dai H J. Synthesis of ultralong and high percentage of semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 2002, 2 (7) : 703-708; (f) Zheng L X, O'Connell M J, Doorn S K, Liao X Z, Zhao Y H, Akhadvov E A, Hoffbauer M A, Roop B J, Jia Q X, Dye R C, Peterson D E, Huang S M, Liu J, Zhu Y T. Ultralong single-wall carbon nanotubes. *Nature Materials*, 2004, 3 (10) : 673-676; (g) Zhang R F, Zhang Y Y, Zhang Q, Xie H H, Qian W Z, Wei F. Growth of half-meter long carbon nanotubes based on schulz-flory distribution. *ACS Nano*, 2013, 7: 6156-6161; (h) Zhang R F, Zhang Y Y, Wei F. Controlled synthesis of ultralong carbon nanotubes with perfect structures and extraordinary properties. *Accounts of Chemical Research*, 2017, 50 (2) : 179-189.
- [9] Dai H J. Carbon nanotubes: opportunities and challenges. *Surface Science*, 2002, 500 (1-3) : 218-241.
- [10] Paillet M, Michel T, Meyer J C, Popov V N, Henrard L, Roth S, Sauvajol J L. Raman active phonons of identified semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 2006, 96 (25) : 257401.
- [11] (a) Kim P, Odom T W, Huang J L, Lieber C M. Electronic density of states of atomically resolved single-walled carbon nanotubes: Van Hove singularities and end states. *Physical Review Letters*, 1999, 82 (6) : 1225-1228; (b) Ouyang M, Huang J L, Cheung C L, Lieber C M. Atomically resolved single-walled carbon nanotube intramolecular junctions. *Science*, 2001, 291 (5501) : 97-100; (c) Wildoer J W G, Venema L C, Rinzler A G, Smalley R E, Dekker C. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature*, 1998, 391 (6662) : 59-62.
- [12] (a) Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Saito R, Jorio A. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports-Review Section of Physics Letters*, 2005, 409 (2) : 47-99; (b) Zhang Y Y, Zhang J. Application of resonance Raman spectroscopy in the characterization of single-walled carbon nanotubes. *Acta Chimica Sinica*, 2012, 70 (22) : 2293-2305.
- [13] (a) Zhang R F, Zhang Y Y, Zhang Q, Xie H H, Wang H D, Nie J Q, Wen Q, Wei F. Optical visualization of individual ultralong carbon nanotubes by chemical vapour deposition of titanium dioxide nanoparticles. *Nature Communication*, 2013, 4 (4) : 1727; (b) Jian M Q, Xie H H, Wang Q, Xia K L, Yin Z, Zhang M Y, Deng N Q, Wang L N, Ren T L, Zhang Y Y. Volatile-nanoparticle-assisted optical visualization of individual carbon nanotubes and other nanomaterials. *Nanoscale*, 2016, 8 (27) : 13437-13444.
- [14] Zhao X, Ohkohchi M, Wang M, Iijima S, Ichihashi T, Ando Y. Preparation of high-grade carbon nanotubes by hydrogen arc discharge. *Carbon*, 1997, 35 (6) : 775-781.
- [15] Thess A, Lee R, Nikolaev P, Dai H J, Petit P, Robert J, Xu C H, Lee Y H, Kim S G, Rinzler A G, Colbert D T, Scuseria G E, Tomanek D, Fischer J E, Smalley R E. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science*, 1996, 273 (5274) : 483-487.
- [16] Kong J, Soh H T, Cassell A M, Quate C F, Dai H J. Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers. *Nature*, 1998, 395 (6705) : 878-881.
- [17] Krätschmer W, Lamb L D, Fostiropoulos K, Huffman D R. Solid C_{60} : a new form of carbon. *Nature*, 1990, 347: 354.
- [18] (a) Seraphin S, Zhou D. Single-walled carbon nanotubes produced at high yield by mixed catalysts. *Applied Physics Letters*, 1994, 64 (16) : 2087-2089; (b) Journet C, Bernier P. Production of carbon nanotubes. *Applied physics A: Materials Science & Processing*, 1998, 67 (1) : 1-9; (c) Journet C, Maser W, Bernier P, Loiseau A, de la