

高 技 术

碳纳米管及其应用前景

Carbon Nanotubes and Prospects for Their Applications

朱绍文¹ 贾志杰²

(华中师范大学应用物理研究所,教授¹;博士后² 武汉 430079)

李钟泽

(洛阳大学物理系)

在人类社会发展中,已经经历过三次工业革命,现在正面临着第四次工业革命。在每一次工业革命发生前,科学技术研究领域里都相应地取得了重大进展,为工业革命的实现提供了保证。而在每一次科学技术研究取得重大进展之前,大多首先在材料科学研究领域里出现重大的突破,为科学技术研究的重大进展奠定了基础。科学技术的发展推动人类社会物质文明的进步,是人类社会经济发展的基础;而材料科学的发展又是科学技术进步的基础。因此,材料科学的研究在人类社会发史上占据重要的地位。

在科学技术发展到 20 世纪末的今天,材料科学研究领域不断出现新的突破,其中,碳纳米管(CNTs - Carbon Nanotubes)的发现具有突出的代表性,从 90 年代初期起,已在世界范围内掀起一股 CNTs 的研究热。从第一根 CNTs 被发现到今天,不到 10 年,关于 CNTs 及其应用的研究已经被广泛、深入地开展起来。从 CNTs 的生长机制, CNTs 的结构、性能,到 CNTs 大量生产及应用等方面的研究已经取得很大进展,人们对 CNTs 已经有了一个比较清晰的认识,对 CNTs 能够被广泛应用的前景充满信心。可以相信,在不久的将来,随着关于 CNTs 及其应用的研究不断深入,必将对科学技术的发展产生重大影响。

一、CNTs 的发现、生长机制及制备方法

CNTs, 又称巴基管 (Buckytube), 属富勒 (Fullerene) 碳系,是伴随着 C60 的研究不断深入而出现的。1985 年在《Nature》上, H. W. Kroto 和 R. E. Smalley 等的一篇名为:“C60: Buckminsterfullerene”的文章,给出了 C60 存在的证据(两人由此获得 1996 年度的诺贝尔化学奖),引起科学界的极大重视,从此揭开了大规模研究 C60 的序幕。1990 年, Krätschmer W. 等采用石墨电弧法第一次制取了 C60,通过对其结构进行研究,发现它是碳元素的

另一种同素异构晶体。1991 年, R. F. Curl 和 R. E. Smalley, 采用激光蒸发碳靶的方法也获得了 C60,测得了由 60 个碳原子构成的 C60 的丰度,并给出了制备 C60 的装置简图。根据这个思路,1991 年,日本 NEC 公司基础研究实验室的电镜专家 S. Iijima 在用石墨电弧法制备 C60 的过程中,发现了一种多层管状的富勒碳结构,这就是碳纳米管——一种尺寸处于纳米级范围内、具有完整分子结构的新型碳材料。

关于 CNTs 的生长机制,由于早期对 CNTs 的认识有限,不同研究者根据已有的关于 CNTs 的制备过程和结构的特点,运用基本理论,提出了几种不同的 CNTs 生长机制,并建立了不同的生长模型,以尽可能全面地解释 CNTs 的生长过程。主要有: S. Iijima 的“开口生长”说; M. Endo 和 H. W. Kroto 的“封口生长”说; P. M. Ajayan 的“由里到外”说,此外还有“C2 添加”说、“六边形碳环凝聚成碳纳米管”说、“螺旋生长”说和“管内生长”说等,直到现在,关于 CNTs 的生长机制的研究仍然在继续。随着对 CNTs 研究的逐步深入, S. Iijima 的“开口生长”说和 S. Amelinckx 的螺旋生长说开始被接受,并由此发展了 CNTs 的制备方法和制备工艺,使 CNTs 的研究得以深入。

CNTs 具有很好的性能,但如果 CNTs 不能够稳定地、大量地制备,则其它研究就毫无价值。因此,关于 CNTs 制备方法的研究也成为研究的重点之一,目的是为了获取高质、大量的 CNTs,为 CNTs 的基础和应用研究从材料方面提供保证。到目前为止,制备 CNTs 的主要的,而且比较成熟的方法有:石墨电弧法,电弧催化法和催化裂解法。

1. 石墨电弧法

石墨电弧法制备 CNTs 是在制备 C60 的基础上,通过改变工艺参数以获得 CNTs 而形成的。这是一种较早的方法,优点是工艺稳定且制备的 CNTs 石墨化程度高,管体直;缺点是产量较低, CNTs 含量也较低。

2. 电弧催化法

在石墨电弧法的基础上,在石墨电极上加上催化剂就成了电弧催化法。电弧催化法被广泛应用于制备单层壁的 CNTs,有时还配以激光蒸发,以更有效地制备大批量的单层 CNTs。

3. 催化裂解法

催化裂解法,是目前广为流行的一种制备 CNTs 的方法。催化裂解法是在铁、钴、镍基催化剂作用下,利用从碳氢化合物中裂解出来的自由碳原子的沉积合成 CNTs。目前使用比较多的催化剂是铁基和镍基。用此法制备 CNTs 的思路来源于碳纤维的合成方法。1993 年,Yacaman 等首先采用此法,在铁基催化剂作用下,以乙炔为碳源,在 1 043K 的温度下合成了具有多层壁的 CNTs。随后,采用乙烯为碳源,采用催化裂解法合成 CNTs 也取得成功;接着是用甲烷、聚乙烯和丙烯等为碳源合成 CNTs,也都取得成功。通过研究表明,同前两种方法相比,催化裂解法制备 CNTs 具有 CNTs 含量高、产量大的优点,适合于 CNTs 的大批量生产;缺点是制备的 CNTs 缺陷较多,并有变形产生,因而造成 CNTs 力学性能较差。通过研究表明,催化剂的颗粒大小对制备的 CNTs 内径大小有影响。

二、CNTs 的基本结构及基本性能

CNTs 的基本结构主要由六边形碳环组成,此外还有一些五边形碳环/七边形碳环,特别是在管身弯曲的 CNTs 上,有更多的五边形碳环/七边形碳环,集中于 CNTs 的弯曲部位,并使 CNTs 两端封闭。随 CNTs 的制备方法和条件的不同,制备的 CNTs 的结构形态也有所不同,主要区别在于 CNTs 的壁有单层的,也有多层的;CNTs 的管身有笔直的,也有弯曲的。另外,在多层壁的 CNTs 的片层之间还存在一定角度的扭曲,称为螺旋角,它对 CNTs 的导电性能有较大的影响。正是由于 CNTs 的结构与石墨的片层结构相同,所以具有很好的电学性能;而组成 CNTs 的 C—C 共价键是自然界最稳定的键,所以使得 CNTs 又具有非常高的力学性能。

1. 电学性能

在 CNTs 被发现之后,就有些研究者根据其结构特点,对其电学性能从理论上进行了预测,认为 CNTs 的导电性能取决于其管径和管壁的螺旋角。当 CNTs 的管径大于 6mm 时,导电性能下降;当管径小于 6mm 时,CNTs 可以被看成具有良好导电性能的一维量子导线。J. C. Charlier 等认为成对出现的五边形碳环/七边形碳环不仅影响 CNTs 的导电性能,而且降低 CNTs 的力学性能。

随着 CNTs 在电学领域应用研究的开展,需要对 CNTs 的导电性能进行实际测试。1995 年,J. P. Issi

等采用光刻技术在 CNTs 管束上沉积金,连上导线,用两点法测出在常温下(300K)的轴向电阻率约为 $10^{-5}\Omega\text{cm}$ 。W. A. Heer 等通过对沉积于陶瓷空腔内的平行排列的 CNTs 膜进行了光学和电学性能的测试,结论是:沿轴向和径向的折射率、介电常数各向异性,其中轴向的电阻率最小。1996 年,T. W. Ebbesen 等利用金属钨的沉积,形成四根钨导线与一根 CNTs 相连,测出了它的电阻率(如表 1 所示),并发现了大部分 CNTs 的电阻率随温度升高而较降低的特性。

表 1 Ebbesen T. W. 等在室温下测得的不同 CNTs 的电阻

CNT (No.)	半径 (nm)	间距 (μm)	电阻 (Ω)	每 μm 的电阻 ($\Omega\mu\text{m}$)	电阻率 (Ωcm)
0	5.0	1.0	$\geq 10^8$	$\geq 10^8$	≥ 0.8
1	10.2	0.3	10.8×10^3	3.6×10^4	1.2×10^{-4}
2	~ 3.0	0.35	10.5×10^3	3.0×10^4	7.5×10^{-5}
4	6.3	0.5	2.4×10^8	4.8×10^8	5.8
5	3.6	0.9	$\geq 10^6$	$\geq 10^6$	$> 4 \times 10^{-3}$
6	9.1	1.0	2.0×10^2	2.0×10^2	5.1×10^{-6}
7	6.1	0.5	4.3×10^4	8.6×10^4	9.8×10^{-4}
8	7.4	0.5	6.0×10^3	1.2×10^4	2.0×10^{-4}

Dai Hongjie(戴宏杰)等利用传统的平版印刷技术,加上配有导电探头的强力显微镜测出了不同管径的单根 CNTs 的电阻率(如表 2 所示)。从测试数据中可以看出,不同形态的 CNTs 的电阻率有较大的差别。

表 2 戴宏杰等测得的不同直径的单根 CNTs 的电阻率

样号	直径 (nm)	轴向电阻 (megohms/ μm)	电阻率 (ohm·m)	结构
1	8.5	0.41	19.5 ± 2.0	直
2	13.9	0.06	7.8 ± 1.0	直
3	12.4	0.44	46.0 ± 1.8	$1\mu\text{m}$ 长度上略有弯曲 $\theta_1 \cong +5^\circ; \theta_2 \cong -6^\circ; \theta_3 \cong +7^\circ$
4	15.0	0.25	37.6 ± 1.0	$1\mu\text{m}$ 长度上略有弯曲 $\theta \cong 17^\circ$
5	18.5	0.22	48.9 ± 20	$1\mu\text{m}$ 长度上有中度的弯曲 $\theta \cong 30^\circ$
6	9.5	1.93	117 ± 19	$1\mu\text{m}$ 长度上有很大的弯曲 $\theta_1 \cong +80^\circ; \theta_2 \cong -65^\circ; \theta_3 \cong +65^\circ$

关于 CNTs 的磁性,常温下,CNTs 轴向的磁化系数为 $10.7 \times 10^{-6} \text{emu/g}$,是径向的 1.1 倍,是纯 C60 的 30 倍。H. Aji 等认为,在平行于 CNTs 轴向的磁场中,CNTs 的磁化强度实质上反映了 CNTs 管壁的磁化强度,并能被平行于磁场的 A—B 效应感应。

2 力学性能

同 CNTs 的电学性能相比,CNTs 的力学性能的测试更为困难,目前只能参照单层石墨结构的弹性

模量对 CNTs 的力学性能进行理论计算。对于具有理想结构的单层壁的 CNTs, 其抗拉强度约 800 GPa; 对于多层壁, 理论计算太复杂, 难于给出一确定的值。然而实际的 CNTs 管身上有很多缺陷, 既有亚稳定态的五边形碳环/ 七边形碳环对, 又有杂化缺陷和不饱和键, 都会严重削弱 CNTs 的力学性能。M. M. J. Treacy 等计算出一组具有不同长度和内、外壁直径的 CNTs 的杨氏弹性模量, 其最高值达到 3.7 TPa。

CNTs 的结构虽然与高分子材料的结构相似, 但其结构却比高分子材料稳定得多。在大气氧化条件下, CNTs 在 973 K 的温度下失重很少, 结构基本没有发生变化。CNTs 在酸、碱的长时间浸泡下, 结构基本不发生破坏。当被浓酸较长时间煮沸或高能球磨机球磨后, CNTs 只是从缺陷(主要是五边形碳环/ 七边形碳环对) 较多部位断裂, 变成较短、较直的且带开口的管, 同时在管的表面形成一些化学官能团。

三、CNTs 的应用前景

CNTs 独特的结构, 使其具有很好的电学性能和力学性能, 因此, 被广泛应用于研制 CNTs 基电子器件、CNTs 的纳米复合材料等。

1. 电学应用领域

由于 CNTs 具有很好的电学性能, 特别是经高温退火处理消除部分缺陷后的 CNTs, 导电性能更高, 使得目前关于 CNTs 的应用研究主要集中在电学领域。CNTs 本身具有端部曲率半径小的结构特点, 因此在代替钨针作场发射电极时, 具有较低的激发电压, 并具有自修补功能, 可大大提高视屏系统的效率和功能。通过控制生产工艺, 使 CNTs 中的五边形碳环/ 七边形碳环集中于管身中部, 可改变 CNTs 的导电特性, 使其具有半导体特性, 可用于制作 CNTs 电子开关和 CNTs 二极管。目前美国科学家正利用 CNTs 研制 CNTs 计算机(已经制成 CNTs 晶体管, 体积是普通晶体管的 1/ 10), 如若成功, 可将集成电路尺寸降低两个数量级以上。利用 CNTs 很好的导电性, 研制高能微型电池(主要作阴极, 也可代替导电高分子材料作导电介质), 具有体积小、能量高、使用寿命长的特点, 用作计算机后备电源和汽车电子点火电源将具有很大的优越性。将一定量的 CNTs(团簇中有很均匀的直径为 100nm 左右的孔洞, 有利于带电离子的定向移动) 压成薄片, 可作为极板用于制作高能电容。将少量的 CNTs 加入到其它材料中, 可明显提高该材料的导电性。如在高分子材料中加入一定量的 CNTs(约 2%), 可使高分子材料的电阻率普遍降低 3 个数量级以上, 使其具有抗静电功能。利用 CNTs 作涂层进行人工合成金刚石薄膜, 具有加快金刚石生长速度的优点。

2. 复合材料领域

CNTs 具有非常高的力学性能, 其抗拉强度是钢的 100 倍, 而密度仅为钢的 1/ 7, 且耐强酸、强碱, 在 973 K 温度以下空气中基本不氧化。因此, 若将 CNTs 与其它工程材料复合, 制备 CNTs 复合材料, 可对基体起到强化作用。故关于 CNTs 复合材料的研究也成为 CNTs 应用研究的一个重要领域。用 CNTs 制作复合材料的研究, 首先在金属基上进行, 如: CNTs/ Fe、CNTs/ Al、CNTs/ Ni、CNTs/ Cu 等 CNTs 的金属基复合材料。这些金属基 CNTs 复合材料的研究虽然取得一定成果, 但在改善基体材料的力学性能方面进展有限, 因为 CNTs 与金属在高温复合过程中已化合形成脆性的界面, 削弱了两者的连接, 因此还需要对界面存在的问题进行研究。采用高温热压法复合 CNTs 与纳米 SiC 陶瓷的研究也进行过尝试。但在 CNTs 与高分子材料的复合研究方面却取得较大的进展, 特别是在提高高分子材料的导电性能方面很显著。在提高高分子材料的抗拉强度方面的研究也正逐步展开, 并取得一定进展。

四、结束语

由于具有独特的结构和优异的性能, 因此, CNTs 及其应用的研究正在世界范围内掀起一股热潮, 并在电学应用领域取得很大进展, 被誉为下世纪科技革命的转折点。在中国, 关于 CNTs 及其应用的研究也早已开展起来, 主要研究单位有清华大学、中国科学院物理所、北京大学和厦门大学等, 正逐步实现商品化, 走入市场。目前研究的主要方向是 CNTs 批量生产和 CNTs 基电子器件的研制, 如 CNTs 作极板的双层高能电容器(国家“九五”攻关课题); CNTs 作吸氢材料的高效燃料电池; CNTs 作发射电极的场发射器件等。其中有的已取得重大突破, 如 CNTs 高能电容器的研制, 正逐步实现产品化。

总之, CNTs 正以其优异的性能而受到广泛关注, 随着其应用研究的发展, 必将引起一场科技革命的新突破, 并带动一系列相关高科技产业的兴起、发展, 从而推动经济建设的大发展。

参考文献

- [1] Koto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E. C60:Buckminsterfullerene. Nature, 1985, 318:162~164
- [2] Iijima S., Growth of carbon nanotube. Materials science and engineering, 1993, B17:172~174
- [3] 朱艳秋, 梁吉, 吴德海等. 巴基管的生长与结构分析. 人工晶体学报, 1994, 23(2):120~125
- [4] Iijima S., Ichihashi T., Single shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. Nature, 1993, 363:603~605.
- [5] 贾志杰, 马仁志, 梁吉, 魏秉庆, 吴德海. 裂解温度、裂解时间对 CNTs 生长的影响. 科技导报, 1999, 17(12):49~52 (下转第 49 页)

存在争议, 尽管中国证监会尚未拿出足够的时间、精力研究这一问题, 但开辟“ 二板市场 ”不仅是香港应当做的事, 也是内地迟早要做的事。既然迟早要做, 晚做不如早做, 因为它对内地及时把握世界经济的发展潮流、运用现代金融手段促进中小企业特别是新兴科技企业的发展具有重要的现实意义。1999 年 4 月朱镕基总理访美期间, 特意参观了美国的 NASDAQ, 并为其开盘。这表明国家高层领导人已注意到“ 二板市场 ”的独特作用并有借鉴之意。为此, 笔者建议尽早将“ 二板市场 ”的建设纳入国家的议事日程, 为中小企业尤其是新兴高科技企业争取发展机会。

1. 关于筹建论证工作

在国外“ 二板市场 ”已获得了较快发展, 香港亦在加紧筹建“ 二板市场 ”的形势下, 大陆也应加快筹建论证工作。首先要尽快成立筹建“ 二板市场 ”工作领导小组。该小组组长可由中国证监会主席兼任, 副组长由国家体改办、国家经贸委、中国人民银行总行、科技部的相关领导出任。除中国证监会的相关工作人员外, 还可考虑从相关部委或相关省份抽调既熟悉国情和金融证券业务, 又年富力强的中青年。“ 二板市场 ”工作领导小组的任务主要包括三方面: 一是收集海外“ 二板市场 ”的相关资料特别是制度与运作规则; 二是搞好筹建策划工作, 并负责向国务院主管领导汇报和与有关部门沟通; 三是组织好有关专家、学者搞好“ 二板市场 ”建立的可行性研究工作。

2. 关于市场的区位选择问题

“ 二板市场 ”建设问题提出后, 在区位选择上可能会出现众多的竞争者。除上海和深圳外, 沈阳、大连、武汉、天津、成都、重庆、西安都不会示弱。深、沪两市可能提出在他们证券交易所基础上开辟第二板, 专门吸收中小企业和高新技术企业的股票上市交易, 其理由是这样便于利用现有的资源, 有利于降低成本。但笔者认为证券交易机构偏集于深、沪两地宏观成本巨大、危害深远, 原因是: 造成了资金的区域流向失衡, 加剧了沿海与内地的差距; 不利于竞争局面的形成, 易造成垄断经营; 与多家并存相比较, “ 仅此两家 ”使股市蓄积的风险增大, 容易发生股灾; “ 仅此两家 ”加剧了股市供求不平衡, 使股市投机性太强, 等等。从均衡布局角度考虑, “ 二

板市场 ”应建在北方。在北方, 由于东北尤其是辽宁是老工业基地和国有企业密集区, 其振兴事关 “ 三年搞活国有大中型企业 ”目标的实现, 因此, “ 二板市场 ”建在东北特别是辽宁, 除了能促进大陆中小企业尤其是新兴科技企业发展外, 还将对深化国有大中型企业和“ 放小 ”产生积极影响, 尤其是在拓展下岗职工就业空间方面意义重大。如果能建两家“ 二板市场 ”的话 (笔者主张如此), 建议将第二家设在西安, 因为西安高校多、科技基础好, 又处于西部, 这对促进西部地区经济发展意义重大。

3. 关于市场的职能定位问题

所谓市场的职能定位, 即是指市场服务对象的性质确定问题。海外的“ 二板市场 ”在选择服务对象时, 除了要求是中小型企业外, 更青睐其中的新兴科技企业。大陆若建“ 二板市场 ”, 在上市对象选择上应要求 80 %的项目为高新技术项目, 其余 20 %是为高新技术项目服务的项目。提出如此主张的理由有三。首先, 人类社会已进入知识经济时代, 高新技术开发是知识经济的重要基础。为提高增长和发展的质量和速度, 必须把科技成果尽快转化成生产力, “ 二板市场 ”理应在此方面承担起重要责任。其次, 当今时代, 高新技术对产业结构的影响十分重大, 调整产业结构已不再仅依靠调节投资量等传统手段, 通过扶植某些产业内部高新技术企业的发展同样可以调整产业之间的比例关系。“ 二板市场 ”在为科技企业融资的同时亦应为产业结构的调节多做贡献。最后, 高新技术项目投资风险大、盈亏未定, 因此不符合信贷资金盈利性、安全性的使用原则, 难以从银行等金融部门获得支持, 而“ 二板市场 ”却能满足其需要。普通企业尽管在发展过程中也会出现对资金的需求, 但一般可通过信贷、融资租赁等常规方式加以解决。有的学者认为既然现在的沪、深“ 主板市场 ”主要服务于公有制企业, 那么, 新建的“ 二板市场 ”应主要服务于非公有制企业。笔者认为, 只要企业属于高新技术项目或配套服务项目之列, 具有很好的成长潜力, 且符合国家产业政策及其它相关要求, “ 二板市场 ”就应该接受其融资申请, 不要再在所有制问题上“ 划地为牢 ”, 同样, “ 主板市场 ”也要进一步向非公有制企业开放, 这才符合“ 三个有利于 ”原则。 (责任编辑 王宏章)

(上接第 9 页)

解时间和原料气流量对 CVD 法生产碳纳米管的影响. 新型碳材料, 1998, 13(2): 16 ~ 20

[6] Jia Zh. J., Wang Zh. Y., Liang J., Wei B. Q., Wu D. H., Production of short multi-walled carbon nanotubes. Carbon, 1999, 37: 903 ~ 906

[7] Zhu J., Mao D. J., Xu C. L., Wei B. Q., Liang J., Wu D. H., Field transmission effects of carbon nanotubes on Mbit. Materials letters, 1998, 270(11): 1 179 ~ 1 180

[8] 贾志杰, 王正元, 徐才录等. 碳纳米管对 PMMA 的强

度和导电性能的影响. 材料开发及应用, 1998(6): 17 ~ 19

[9] 贾志杰, 王正元, 梁吉等. 尼龙 - 6/ 碳纳米管复合方法的研究. 材料工程, 1998(9): 3 ~ 7

[10] 贾志杰, 徐才录, 梁吉, 魏秉庆, 吴德海, 朱绍文. 关于尼龙 - 6/ 碳纳米管复合材料的研究. 新型碳材料, 1999, 14(2): 32 ~ 35

(本文共引用参考文献 86 篇, 除了以上列出的 10 篇外, 其余略去) (责任编辑 王宏章)