

碳纳米管的生产及其应用

Production and Application of Carbon Nanotubes

高利珍 李 贺 梁 奇 陈召勇 于作龙

(中国科学院成都有机化学研究所 成都 610041)

一、纳米科技及碳纳米管特征、特性和生产的概述

纳米科学和技术是指在纳米尺度上研究物质(包括原子和分子)的特性和相互作用,以及利用这些特性的多学科和科学和技术。它使人类认识和改造物质世界的手段和能力延伸到原子和分子。纳米科技的最终目标是直接以原子和分子及物质在纳米尺度表现出来的新颖的物理、化学和生物学特性制造出具有特定功能的产品。这可能改变几乎所有产品的设计和制造方式,实现生产方式的飞跃,甚至进而改变人们的思维方式和生活方式。纳米技术是指通过操纵原子、分子级的结构而实现控制材料功能的一项综合技术,包括纳米材料制备和纳米材料加工两部分。普遍认为,纳米技术是信息和生命科学技术能够进一步发展的共同基础,将对人类产生深远影响。150年前,微米成为新的精度标准,并成为工业革命的技术基础,最早学会使用微米技术的国家都在工业发展中占据了巨大的优势。同样,未来的技术优势将属于那些明智地接受纳米作为新标准,并首先研究和使用的国家。为迎接这一挑战,美国、日本及欧洲各工业先进国家先后制定了纳米技术发展规划,美国专门制定了国家纳米计划(NNI),从2001年起优先支持纳米技术和产业。

纳米材料是纳米技术的基础。在纳米材料中,碳纳米管被称为纳米之王或超级纳米材料,是高技术之中的高技术。碳纳米管自1991年由日本NEC公司的饭岛澄男博士发现以来,立即受到全球科学家的关注,很快就变成研究最多的纳米材料。Science和Nature杂志几乎每期都有相关文章报道。碳纳米管是石墨管状晶体,是单层或多层石墨片围绕中心按一定的螺旋角卷曲而成的无缝纳米级管,每层纳米管是一个由碳原子通过 sp^2 杂化与周围3个碳原子完全键合后所构成的六边形平面组成的圆柱面。其平面的六角晶胞边长为 $2.46\text{\AA}$ 。最短的C-C键长为 $1.42\text{\AA}$ 。碳纳米管分为单壁和多壁两种,多壁碳管层数从2~50层不等,层间距近似于石墨层间距(0.34nm)。多壁碳纳米管的典型直径和长度分别为 $2\sim 30\text{nm}$ 和 $0.1\sim 50\mu\text{m}$,单壁碳纳米管的典型直径和长度分别为 $0.75\sim 3\text{nm}$ 和 $1\sim 50\mu\text{m}$ 。无论是单壁还是多壁碳纳米管,都具有很高的长径比,一

般为 $100\sim 1\,000$,最高可达 $1\,000\sim 10\,000$,完全可以认为是一维分子。碳纳米管有直形、弯曲、螺旋等不同外形。在碳纳米管的弯曲处,一定要有成对出现的五元环和七元环才能使碳纳米管在弯曲处保持光滑连接。碳纳米管可由化学方法使其两端开口。碳纳米管具有3个主要特征,即同化管状、纳米直径和可以有螺旋结构,这同DNA双螺旋结构有相似之处。

碳纳米管基于其直径和螺旋角的不同,既可呈金属导电性,亦可呈半导体特性。有时,由于某些特别缺陷也可能导致同一碳纳米管既具有金属性质又具有半导体性质。这种管子是一种实际意义上的分子二极管,电流可以沿着管子由半导体向金属的方向流动,而反向则无电流。在力学性能上,由于碳纳米管的结构完美无缺,使其具有接近材料理论上的最高强度,比一般的钢要强几百倍;同时纳米管的重量很轻,比重只有钢的 $1/10$ 。碳纳米管的弹性模量高达 600GPa 。鉴于这些特征,碳纳米管在信息技术、生命科学、特殊材料技术、航空航天技术及能源技术等方面具有广阔的应用前景。

碳纳米管的生产,尤其是批量生产的解决是碳纳米管技术走向应用的前提,同时也是制约该技术产业化的瓶颈。在90年代初期,多壁碳纳米管价格最高达到 $1\,000$ 美元/g,现在虽有下降,但仍是求多售少。最近一期Science载文报道,单壁碳纳米管目前仍高达 $1\,000$ 美元/g,而美国Rice大学的Smalley(诺贝尔奖获得者)实验室售价为 $2\,000$ 美元/g,且一次仅售 250mg 。所以批量生产碳纳米管已成为当之无愧的集利润和科研于一体的高技术产业。

碳纳米管的制备有电弧法、等离子体法、激光法和催化法等。

电弧法是在一真空反应室中充以一定压力的惰性气体,采用面积较大的石墨棒(直径为 20mm)作阴极,面积较小的石墨棒(直径为 10mm)为阳极,在电弧放电过程中,两石墨电极间总是保持 1mm 的间隙,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、无定型碳及其它形式的碳和烟灰。电弧法制备的碳纳米管一般都较短(长度 $<1\mu\text{m}$),更重要的是电弧法阴极沉积时的温度太高(电弧法能产生高达 $4\,000\text{K}$ 的高温),导致所制备的碳纳米管的缺陷多,且有其它副产物,如无定型碳、纳米微粒等杂质烧结体,对随后的分离和

提纯不利。

等离子体喷射沉积法是将苯蒸气通过等离子体分解后产生的碳原子簇沉积在水冷铜板上。该法设备复杂、造价高昂并有污染,推广使用困难。

激光蒸发气相沉积法是在氩气气流中用双脉冲激光蒸发含有 Fe/ Ni (or Co/ Ni) 的碳靶方法制备出直径分布范围在 0.81 ~ 1.51nm 的单壁碳纳米管。该法制备的碳纳米管纯度达 70 ~ 90 %, 基本不需要纯化,但其设备复杂、能耗大、投资成本高,所以商业化前景很小。

另一种方法也是最具商业化前景的方法是催化法,该法是制备多壁碳纳米管的最佳方法。它是在过渡金属催化剂上分解碳氢化合物来制备碳纳米管。所制得的碳纳米管纯度高(78 %)、长度长(> 50 μ m)、产量大,普通的固定床微反应器(装几百 mg 催化剂),一次生产量可达克级,生产设备简单,产品便于提纯。但该法目前还不能解决单壁碳纳米管的批量生产。

二、碳纳米管的潜在用途和 优先突破的应用领域

1. 储氢材料 从 90 年代起,许多发达国家都制定了系统的氢能研究计划,其短期目标是氢燃料电池汽车的商业化。现有利用氢能的障碍是氢气的规模化存储和运输。按 5 人座的轿车行使 500 公里计算,需要 3.1Kg 的氢气,以正常的油箱体积计算,氢气的存储密度应有 6.5 % (wt) 或者 62 Kg/ m³,目前的储氢材料都不能满足这一要求。存储液氢的成本太高,而且需要很高的能量维持其液化,采用金属容器盛装压缩氢气,其重量密度和体积密度都很低,是不可行的。金属氢化物的体积存储密度较高,但其重量密度最低,多数不到 2 %。碳纳米管由于其管道结构及多壁碳管之间的类石墨层空隙,使其成为最有潜力的储氢材料,并是当前研究的热点。国外学者证明在室温和不到 1bar 的压力下,单壁碳管可以吸附氢气 5 ~ 10 %,有人认为在 80K 下, C/ H 比可达 1/ 1 (即 8.25wt %),他们推测可能是由于形成了类似金属氢化物的氢化物相。有人认为多壁碳纳米管储氢可达 14 %。但是这些报道均受到了质疑,原因是目前尚未建立一个世界上公认的检测碳纳米管储氢的检测标准。我们用 NO 反滴定法测定的多壁碳纳米管的储氢量在 5 % (wt %) 左右。目前,根据理论推算和近期反复验证,大家普遍认为可逆储/放氢量在 5 % 左右,但即使只有 5 %,它也是迄今为止最好的储氢材料。

2. 场致发射 碳纳米管具有极好的场致电子发射性能,这一性能可用于制作平面显示装置,取代体积大、重量重的阴极电子管技术。加州大学的研究人员证明碳纳米管具有稳定性好和抗离子轰击能力强等良好性能,可以在 10⁻⁴Pa 真空环境下工作,电流密度达到 0.4A/ cm²。将碳纳米管沉积在一种高分子膜的阵列上制成的显示器,在 200V 的工作电压下工作 200 小时,电流密度可达 10⁻²A/ cm²。目前,这一领域的研究已经接近产业化,日本已制出该类技术的彩色电视机样机,其图像分辨率是目

前已知其它技术所不可能达到的。他们预言在 2001 年将该种电视机推向市场。将单壁碳纳米管在晶态金膜上组成阵列,可提供高达 10⁶A/ cm² 的电流密度。用碳纳米管制成的电子枪与传统的相比,不但具有在空气中稳定、易制作的特点,而且具有较低的工作电压和大的发射电流,适用于制造大的平面显示器。毫无疑问,碳纳米管显示器会很快形成垄断行业。

3. 新型碳纤维材料及增强材料 碳纳米管由于纳米中空管及螺旋度的共同作用,具有极高的强度和理想的弹性,杨氏模量甚至可达 1.3Tpa,在内外层承受了 16 % 的应变的情况下,碳纳米管没有断裂,证明其具有非凡的韧性和恢复能力。碳纳米管具有的优秀力学性能,决定了它是一种绝好的纤维材料,优于当前的任何纤维,既具有碳纤维的固有性质,又具有金属材料的导电导热性、陶瓷材料的耐热耐蚀性、纺织纤维的柔软可编性,以及高分子材料的轻度易加工性,是一种一材多能和一材多用的功能材料和结构材料,可望应用于材料领域的多个方面,尤其是将给汽车、飞机及其它飞行器的制造带来革命性的突破。碳纳米管作为复合材料的纤维增强体表现出极好的强度、弹性、抗疲劳性以及各向同性。用激光合金化淬火工艺制出的碳纳米管/ 45 # 钢复合材料,硬度可达 HRC69,比在同样的工艺条件下合成的石墨/ 45 # 钢复合材料的抗磨性能提高 40 %。用碳纳米管做增强纤维的铜基复合材料的耐磨性远大于铜轴承。碳纳米管又具有石墨的润滑性和导电性,所以碳纳米管在摩擦技术方面一定有很大的前途,特别是在航空、航天领域里的特殊制造业上有无可比拟的优势。碳纳米管作为水泥系列材料的增强材料,使水泥具有极高的稳定性,对环境也无不良影响,耐冲击性也得到了改善,制成的物件尺寸稳定,同时还防静电、耐磨损。

4. 用作超级电容器 从结构上看,碳纳米管具备理想的电容器电极材料的所有要求,即结晶度高、导电性好、比表面积大、微孔集中在一定范围内。碳纳米管作为纳米电子器件已取得了重要突破。超级电容器 (supercapacitor) 又叫电化学电容器、双层电容器,是一种相对新型的电容器。它的出现使得电容器的极限容量骤然上升了 3 ~ 4 个数量级,达到了近 1 000 法的大容量。双层电容器的工作原理是基于在电极与电解液界面形成所谓的双电层的空间电荷层,在这种双电层中积蓄电荷,从而实现储能的目的。它不同于传统意义上的电容器,而类似于充电电池,但比传统的充电电池 (镍氢电池和锂离子电池) 具有更高的比功率和更长的循环寿命。其比功率可达到每千克千瓦数量级以上,循环寿命在万次以上 (使用年限超过 5 年)。因此电化学 super - capacitor 在移动通讯、信息技术、电动汽车、航空航天和国防科技等方面具有极其重要和广阔的应用前景。大功率的超级电容器对于电动汽车的启动、加速和上坡行驶具有极其重要的意义,在汽车启动和爬坡时快速提供大电池及大功率电流;在正常行驶时由蓄电池快速充电;在刹车时快速存储发电机产生的大电流,这些可以减少电动车辆对蓄电池大电流充电的限制,大大延长蓄电池的使用寿命,提高电动汽车的实用性。这些,对于燃料电池电

动汽车的启动都是不可少的。若其容量能进一步提高,可望取代电池的使用。鉴于电化学超级电容器的重要性,各工业发达国家都给予了高度重视,并成为各国重点的战略研究和开发项目。1996年欧共体制定了电动汽车超级电容器的发展计划(Development of Super-capacitor for Electric vehicle)。美国能源部(包括美国军方)也制定了相应的发展超级电容器的研究计划,其近期目标达到500W/Kg的比功率,2003年以后更高的目标是要达到1500W/Kg的比功率,循环使用寿命在10000次以上。现在关键的问题是如何提高双电层电容的电量。

5. 新型的电子探针 将碳纳米管修饰到扫描隧道电子显微镜(STM)的针尖上,可观察到原子缝隙底部的情况,用这种工具可以得到分辨率极高的生物大分子图像。如果在多壁碳纳米管的另一端修饰不同的基团,这些基团可以用来识别一些特种原子,这就使得用STM从表征一般的微区形貌上升到实际的分子。如果在探头针尖上装上一个阵列基团,完全能够对整个表面的分子进行识别,这对于研究生物薄膜、细胞结构和疾病诊断是非常有意义的。

6. 新一代的微电子器件 碳纳米管是由石墨演化而来的,因而仍有大量离域的电子沿管壁游动。按常理而言,碳纳米管应有理想的导电性,而实际上,碳纳米管既具有金属导电性,也具有半导体性能,这主要与它的直径和螺旋结构有关。直径与螺旋结构主要由手性矢量 (n, m) 所决定, n, m 为整数。理论计算认为, $n - m$ 为3的整数倍时,碳纳米管显金属导电性,否则显半导体性,在其中制造缺陷(如在六边形网中引入五边形、七边形结构)也可导致同一碳纳米管既具有金属的性质,又具有半导体的性质。这种管子实际上是一种分子二极管,电流可以沿着管子由半导体向金属的方向流动,而反向则无电流。两根不同粗细的碳纳米管对接也可形成半导体异质结。如果在碳纳米管内邻近异质结的地方引入第三电极则能形成栅极控制的导电沟道。据此原理制成的碳纳米管晶体管可以在室温下操作,并且具有很高的开关速度。调节栅极电压,纳米管的电阻可以从半导体到绝缘体这样一个很宽的范围内变动。这种三电极的单分子晶体管的发现是分子电子学的一个重大进步。同时,利用毛细管作用将液态金属填充到碳纳米管中可制成纳米金属导线,这种技术可使微电子器件升级进入纳米阶段。如果实现了这一目标,就可以制出袖珍巨型计算机和袖珍机器人并使所有控制系统纳米化。碳纳米管与金属离子之间的相互作用,使金属离子能在常温下自动趋于还原态,这对金属纳米导线的制备无疑很有裨益。

7. 用于锂离子充电电池的电极材料 目前,锂离子电池正朝高能量密度方向发展,最终为电动汽车配套,并真正成为工业应用的非化石发电的绿色可持续能源,因此要求材料具有高的可逆容量。碳纳米管的层间距略大于石墨的层间距,充放电容量大于石墨,而且碳纳米管的筒状结构在多次充—放电循环后不会塌陷,循环性好。碱金属如锂离子和碳纳米管有强的相互作用。用碳纳米管做负极材料

做成的锂电池的首次放电容量高达1645mAh/g,可逆容量为700mAh/g,远大于石墨的理论可逆容量375mAh/g。已证实,碱金属嵌入碳纳米管会极大地提高其储氢性能,所以用碳纳米管做成的充电电池已能使电动汽车1次行驶400公里,这是目前电动车达到的最远行程。

8. 用作隐身材料 碳纳米管由于其管状结构和较高的介电常数,并且可植入磁性粒子,故呈现出较好的宽频吸收特性,在2~18GHz范围内有很好的介电损耗。比传统的铁氧体、碳纤维和石墨优越。加上它的低密度、耐腐蚀、耐高温、抗氧化等优点,是极好的军用隐身材料。

9. 用作催化剂组分 由于碳纳米管具有纳米级的内径,类似石墨的碳六元环网和大量未成键的电子,故模型计算和实验都表明碳纳米管可选择吸附和活化一些较惰性的分子,如NO、CO₂等。我们利用碳纳米管作催化剂,发现其在600℃催化分解NO的催化活性优于贵金属铑,并很稳定。由此看来碳纳米管可能具有一些与贵金属类似的催化功能,可望在一大批贵金属催化反应上得到应用,这将给石化产业界带来不可估量的革新和应用。有机高分子均相催化复相化技术是便于分离、扩大规模及有效利用催化剂的一个途径,将催化剂组分负载到非溶性的碳纳米管中进行反应,其产物勿需分离。

10. 碳纳米管肌肉 对机器人、光纤转换器、假肢、声纳幻影机等这类材料来说,通过一种材料的反应,将电能直接转化为机械能是至关重要的。尽管铁电的电致伸缩材料特别合适,但其可允许的最大可操作温度和电压均高,而能量转换效率却低,使其应用受到很大限制。单壁碳纳米管的引入可望解决这些问题。含碳纳米管的电机致动器产生的应力比普通肌肉高,应变比高模量的铁电体还要大,与普通肌肉一样。这种宏观致动器由数十亿个纳米制动器组成,只用几伏的低操作电压便可产生很大的致动应变,大大优于常用的铁电体致动器。通过优化纳米管片制备的致动器,其能量转换效率可望比已知的任何技术达到的都高,可能使人工肌肉的梦想变成现实。

11. 高分子/碳纳米管复合材料 碳纳米管在某种意义上可以说是一种高分子材料;从另一角度讲,也可以看作是单分子、超分子材料,因为没有人能说出它的分子量有多大。它有一些类似高分子的加工性质。碳纳米管本身导电且具有很好的力学性能,另外,一些高分子材料可通过局部嵌入碳纳米管而形成结合较紧密、界面不明显的复合材料。未提纯的碳纳米管本身含有催化剂组分,这种催化剂多是一些纳米级的磁性无机微球,将这种材料和高分子复合,可以形成氧化物/碳纳米管/高分子相间的纳米复合材料。这种材料在武器隐身、暗室涂料、导电粘结剂及磁性涂料方面有特殊的用途。也可根据3种纳米材料的吸光性不同,制成彩色漆及新型颜料。经过一定的处理,在碳纳米管上可以接上链烷基,进行现场聚合反应,由此而使碳纳米管和高分子之间的界面消失。这类材料无疑是新型的复合材料。

12. 在碳纳米管内进行管道合成 管道合成是现代有机合成、生物化学及制药化学的重点。碳纳

米管开口是相对容易的,尤其是采用我们的催化气相沉积法制成的碳纳米管更容易开口。理论上表面张力较小($\gamma < = 190\text{mN/m}$)的材料,依靠毛细现象就能吸入碳纳米管,水和许多有机溶剂($\gamma < = 72\text{mN/m}$)都能润湿碳纳米管。这样,通过加压在碳纳米管内装入反应物分子是可能的。在碳纳米管这一特殊的场所中将化学反应限制在近似一维的空间,将会合成出高度立体选择性的目的产物,甚至可以进行较大分子的手性合成。同时可望制出一维分子线。一维分子线在正常环境下应是不稳定的,碳纳米管可以作为这种非稳态一维材料的合成场所和存储器。这种一维分子在特殊需要时可以通过减压等办法在气氛保护下释放出来,现场发挥作用。在碳纳米管内进行高分子的液晶合成,可制出定向排列的液晶棒和液晶膜,用于特殊的显示器。在碳纳米管表面包裹其它材料也可以得到一维纳米材料,比如在碳纳米管上可以镀镍而制出一维纳米磁性材料。该材料可在高密度存储方面得到应用。

13. 作为传感器 用碳纳米管去修饰电极,可以提高对 H^+ 等的选择性,从而制成电化学传感器。利用碳纳米管对气体吸附的选择性和碳纳米管的导电性,可以做成气体传感器。不同温度下吸附微量氧气可以改变碳纳米管的导电性,甚至在金属和半导体之间转换。在碳纳米管内局部填充碱金属可以形成 $p-n$ 结。在碳纳米管内填充光敏、湿敏、压敏等材料,可以制成纳米级的各种功能传感器。纳米管传感器将会是一个很大的产业。

14. 可溶性碳纳米管试剂 将碳纳米管经 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3(3:1) \rightarrow \text{NaOH}(70^\circ) \rightarrow \text{SOCl}_2 \rightarrow$ 四氢呋喃($90 \sim 100^\circ$) $\rightarrow$ 十六烷基氨 $\rightarrow \text{CH}_3\text{Cl}$ 多步处理后,便得到碳纳米管 $-\text{CONHCH}_2\text{CH}_3$ 液体试剂。由这种试剂可以派生出一个崭新的碳纳米管化学反应领域。

15. 用作微区、放射性清洁及同位素分离 利用碳纳米管的吸附性和尺寸效应,可进行高难度的微区、放射性清洁及同位素分离。

16. 作为混纺材料 碳纳米管具有弹性高、密度低、绝热性好、强度高、隐身性优越、红外吸收性好、疏水性强等优点,它可以与普通纤维混纺来制成防弹、保暖、隐身的军用装备。有人说碳纳米管纺织的成功会使1951年上映的英国喜剧片“*The Man in The White Suit*”中幻想的无敌纤维成为现实。碳纳米管在聚乙烯醇和十六烷基磺酸钠中制成的纤维的弹性模量仍达 15GPa 。美国国防高新技术研究工

程局 DAPA(U. S. Defense Advanced Research Projects Agency, DARPA)正在计划将碳纳米管制成智能化功能弹壳,它将具有制动、储能、能量转换及感应功能,因此可以制成仿鸟、仿昆虫的微型飞行器。

上述应用前景,取得突破的时间是先后不一的。微电子纳米化需要定向生长很好的纳米管且涉及到纳米刻饰等高技术,估计会在较远的时期内实现。场致发射源预计会在近期内实现工业化,因为日本已率先研制出纳米管显示器。在复合材料方面估计也会很快推向应用,因为高分子/碳纳米管复合材料对碳纳米管质量的要求不是很苛刻。另外,如果解决好纳米管中的碱金属电化学嵌入问题,碳纳米管在储氢、二次电池及超级电容器领域也会较快得到突破。

三、我国碳纳米管研究现状

中国科学院早就将“碳纳米管及其相关纳米材料”项目确定为院知识创新工程重大项目,并先后于2000年6月、10月两次召开香山科学会议,专门规划中国的纳米科学;2000年10月30日又成立了纳米技术中心,从事纳米技术及相关研究。科技部宣布“十五”将重点支持纳米技术及产业。中科院物理所、沈阳金属所、成都有机化学所、清华大学、北京大学、厦门大学以及香港科技大学、香港浸会大学都先后开展了碳纳米管的研究。国家自然科学基金也资助了类似的研究。可以说我国的碳纳米管研究起步基本与国际同步,并取得了较高成果,已有数篇论文发表在*Science*和*Nature*上。但是我们应该清醒地看到,现在国际上关于碳纳米管的研究重点已经转移到它的应用研究上了。*Science*和*Nature*最新的文章都是关于它的应用;而我国已发表的文章基本上都是关于它的制备。即使制备方面,我国关于单壁碳纳米管的放大生产仍落后于美国。显然,最终真正竞争激烈的还是它的应用。碳纳米管的应用无论在哪一领域形成产业,都将会带来高额利润。一般来说,由于精密加工业的相对不发达,我国在应用研究和技术转化方面总是滞后。目前,我国已相继开展了碳纳米管在吸波材料、二次电池、超级电容器、催化材料等领域的应用研究。无论如何要在碳纳米管的某些应用研究方面形成优势。这是我国赶超国际科技先进水平面临的一次重大挑战和机遇,必须予以高度的重视。

(责任编辑 王宏章)

科技动态

我国聚合物—层状硅酸盐纳米复合材料研究取得重要进展

在国家自然科学基金支持下,中国科学院化学研究所漆宗能研究员及其研究组成功发明了聚合物纳米复合材料的制备新方法,在多种高分子纳米复合材料的研究中取得理论研究和工业化开发突破性进展,为我国大幅度提高大品种塑料性能和工业技术水平,改善高分子材料的品种结构提供了新技术,对我国在该领域形成和发展自己的理论、拥有自主知识产权具有重要意义。

漆宗能等采用插层复合法实现了高分子与层状硅酸盐片层在纳米尺度上的复合。复合过程中,如何将单体或

聚合物插进蒙脱土层状硅酸盐片层之间,以形成厚度为1纳米,长、宽约为100纳米的片层并均匀分散在聚合物中是关键的一步。他们从对热力学原理的分析、蒙脱土结构的研究和蒙脱土表面的修饰入手,实现了蒙脱土的有机化,成功地探索出了这种纳米复合材料的制备新方法。

更具有突破性的是:他们在聚苯乙烯/蒙脱土、聚对苯二甲酸乙二酯/蒙脱土等纳米复合材料的结构表征中,意外地发现了这些体系表现出液晶行为和自组装现象, (下转第24页)