



作者简介:孙晓刚(1957—),男,吉林人,江西金世纪冶金(集团)股份有限公司高级工程师,长期从事碳纳米管制备工艺的研究,并对碳纳米管的工业化生产进行了广泛深入的研究和商业策划工作。

碳 纳 米 管 的 特 性 及 应 用

孙晓刚¹, 曾效舒², 程国安²

(1.江西金世纪冶金(集团)股份有限公司,江西 南昌 330046; 2.南昌大学,江西 南昌 330029)

摘 要:介绍了巴基球及碳纳米管的发现和历史,重点介绍了碳纳米管的基本性能和晶体结构,描述了碳纳米管电传导和热传导的机理。文中还介绍了碳纳米管的主要生产方法和各自的优点。根据全球碳纳米管应用研究的方向,对碳纳米管的应用领域进行了探讨,展望了碳纳米管的应用前景及商业开发价值。

关键词:碳纳米管;性能;制备;应用

中图分类号:TB383

文献标识码:A

文章编号:1008-5548(2001)06-0029-05

1 碳纳米管简介

仅仅在十几年前,人们一般认为碳的同素异形体只有两种:石墨和金刚石。1985年,英国 Sussex 大学的 Kroto 教授和美国 Rice 大学的 Smalley 教授进行合作研究,用激光轰击石墨靶以尝试用人工的方法合成一些宇宙中的长碳链分子。在所得产物中他们意外发现了碳原子的一种新颖的排列方式,60个碳原子排列于一个截角二十面体的60个顶点,构成一个与现代足球形状完全相同的中空球,这种直径仅为0.7nm的球状分子即被称为碳60分子。此即为碳晶体的第三种形式。

1991年,碳晶体家族的又一新成员出现了,这就是碳纳米管。日本 NEC 公司基础研究实验室的 Iijima 教授在给《Nature》杂志的信中宣布合成了一种新的碳结构。它由一些柱形的碳管同轴套构而成,直径大约在1~30nm之间,长度可达到1 μ m。

进一步的分析表明,这种管完全由碳原子构成,并可看成是由单层石墨六角网面以其上某一方向为轴,卷曲360°而形成的无缝中空管。相邻管子之间的距离约为0.34nm,与石墨中碳原子层与层之间的距离0.335nm相近,所以这种结构一般被称为碳纳米管。这是继C60之后发现的碳的又一同素异形体,是碳团簇领域的又一重大科研成果。

碳纳米管由层状结构的石墨片卷曲而成,因卷曲的角度和直径不同,其结构各异:有左螺旋的、右螺旋的和不螺旋的。由单层石墨片卷成的称为单壁碳纳米管,多层石墨片卷成的称为多壁碳纳米管。碳纳米管的径向尺寸较小,管的外径一般在几纳米到几十纳米;管的内径更小,有的只有1nm左右。而碳纳米管的长度一般在微米量级,长度和直径比非常大,可达 $10^3\sim 10^6$,因此,碳纳米管被认为是一种典型的一维纳米材料。

碳纳米管、碳纳米纤维材料一直是近年来国际科学的前沿领域之一。仅就碳纳米管而言,自从1991年被人类发现以来,就一直被誉为未来的材料。

2 基本性能

碳纳米管的性质与其结构密切相关。就其导电性而言,碳纳米管可以是金属性的,也可以是半导体性的,甚至在同一根碳纳米管上的不同部位,由于结构的变化,也可以呈现出不同的导电性。此外,电子在碳纳米管的径向运动受到限制,表现出典型的量子限域效应;而电子在轴向的运动不受任何限制。无缺陷金属性碳纳米管被认为是弹道式导体,其导电性能仅次于超导体。根据经典电阻理论和欧姆定

收稿日期:2001-02-21 修回日期:2001-05-08

律,导体的电阻和其长度成正比。但碳纳米管却表现出和经典理论完全不同的导电特性,碳纳米管的电阻和其长度及直径无关,电子通过碳纳米管时不会产生热量加热碳纳米管。电子在碳纳米管中的传输就像光信号在光学纤维电缆中传输一样,能量损失微小。因此,可以认为碳纳米管是一维量子导线。

作为典型的一维量子输运材料,金属性的碳纳米管在低温下表现出典型的库仑阻塞效应。当外电子注入碳纳米管这一微小的电容器(其电压变化为 $\Delta U = Q/C$,其中 Q 为注入的电量, C 为碳纳米管的电容)时,如果电容足够小,只要注入1个电子就会产生足够高的反向电压使电路阻断。当被注入的电子穿过碳纳米管后,反向阻断电压随之消失,又可以继续注入电子了。

荷兰和美国的科学家用单根单层碳纳米管和3个电极,研制了可在室温下工作的场效应三极管。当施加合适的栅极电压时,碳纳米管便由导体变为绝缘体,从而实现了“0”、“1”状态的转换。最近,美国的科学家利用催化热解法成功地制备了碳纳米管一硅纳米线。测试表明,这种金属一半导体异质结具有二极管的整流作用。这标志着碳纳米管在微电子技术领域的应用开发工作迈出了重要的一步。

在对单层碳纳米管电子结构研究的基础上,理论物理学家对多层碳纳米管的电子结构也进行了初步研究。结果表明,由两个金属性(或半金属性)的单层碳纳米管同轴套构所形成的双层碳纳米管,仍然保持其金属性(或半金属性)的特征。有趣的是,当一个金属性单层碳纳米管与一个半导体性单层碳纳米管同轴套构而形成一个双层碳纳米管时,两个单层管仍保持原来的金属性和半导体性。这一特性可用来制造具有同轴结构的金属一半导体器件。碳纳米管还具有优异的场发射性能。直径细小的碳纳米管可以用来制作极细的电子枪,在室温及低于80V的偏置电压下,即可获得0.1~1 μ A的发射电流。另外,开口碳纳米管比封闭碳纳米管具有更好的场发射特性。与目前的商用电子枪相比,碳纳米管电子枪具有尺寸小、发射电压低、发射密度大、稳定性高、无需加热和无需高真空等优点,有望在新一代冷阴极平面显示器中得到应用。

除了奇特的导电性质之外,碳纳米管还有非凡的力学性质。理论计算表明,碳纳米管具有极高的强度和极大的韧性。由于碳纳米管中碳原子间距短、单层碳纳米管的管径小,使得结构中的缺陷不易存在,因此单层碳纳米管的杨氏模量据估计可高达

5TPa(而钢的杨氏模量只有碳纳米管的1/5),可承担自身质量3 000亿倍的拉力,其强度约为钢的100倍,而密度却只有钢的1/6。因此,碳纳米管被认为是强化相的终级形式,人们估计碳纳米管在复合中的应用前景将十分广阔。碳纳米管还有极高的韧性而不脆,在轴向施加压力或弯曲碳纳米管时,当外加压力超过Euler强度极限或弯曲强度时,碳纳米管不会断裂,而是首先发生大角度弯曲,然后打卷绞结在一起形成类似“麻花状”物体。当外力释放后碳纳米管又恢复原状。研究发现,电弧法生产的碳纳米管(直管)的杨氏模量比催化热解法生产的碳纳米管(弯管)的杨氏模量高一到两个数量级。此外,碳纳米管高的比表面积使其成为最有希望的新型储氢材料。碳纳米管还有优异的导热性能,是已知的最好的导热材料。纳米碳管依靠超声波传递热能,纳米碳管在一维方向传递热能,其传递速度可达到10 000m/s。即使将纳米管捆在一起,热量也不会从一根纳米管传到另一根纳米管,纳米碳管优异的导电性能将能使它成为今后计算机芯片的导热板,也将可用于发动、火箭等各种高温部件的。

多壁碳纳米管的基本性能:

直径:10~50nm

长度:1~10 μ m

形状:针状、弯曲状、缠结状

结构:典型为8层同轴套管,内孔直径1~2nm

吸水率:4.50mL/g

体积密度:0.1g/cm³

真实密度:2g/cm³

比表面积:250m²/g

弹性模量:1.28TPa

弹性模量:~1TPa(单壁管)

导热率:2 000W/m·K(单壁管)

抗拉强度:30GPa(单壁管)

最大电流密度:10¹³A/m²(单壁管)

电阻率:10⁻⁴ Ω ·cm(单壁管)

颜色:黑色

3 生产方法

人们已发明了多种方法来制备碳纳米管,以下简要介绍石墨电弧法、激光蒸发石墨法、有机气体催化热解法和低温固态热解法。

(1)石墨电弧法 主要工艺是:在真空容器中充满一定压力的惰性气体或氢气,以掺有催化剂(金属镍、钴、铁等)的石墨为电极,在电弧放电的过程中,

阳极石墨被蒸发消耗,同时在阴极石墨上沉积碳纳米管,从而生产出碳纳米管。

(2)激光蒸发石墨法 主要工艺是:利用激光蒸发经过用催化剂处理过的石墨目标,生产碳纳米管。

上述两种方法目前主要用于生产单壁碳纳米管。

(3)有机气体催化热解法(催化剂化学气相沉淀法) 催化剂化学气相沉淀法(catalytic chemical vapor deposition, CCVD)是一种成熟的生产工艺,是一种被广泛用来生产各种碳纤维和其他合成材料的方法。催化裂解法是使含有碳源的气体(如乙炔、乙烯等)流经金属催化剂(如铁、钴、镍等)表面时分解,产生碳纳米管。

该工艺可以在较低温度下生产碳纳米管,且生产成本较低,便于商业化开发,是目前已知的最具商业开发价值和能够大规模生产碳纳米管的生产工艺。催化剂化学气相沉淀法可用于固定床、移动床及沸腾床3种方式进行生产,固定床生产设备相对较简单,生产工艺便于控制,产品质量稳定。移动床和沸腾床生产设备复杂昂贵,生产工艺过程较难控制,但有利于连续化生产,提高生产率。

(4)低温固态热解法 低温固态热解法(low temperature solid pyrolysis, LTSP)是通过制备中间体来生产碳纳米管的。首先制备出亚稳定状态的纳米级氮化碳硅(Si-C-N)陶瓷中间体,然后将此纳米陶瓷中间体放在氮化硼坩埚中,在石墨电阻炉中加热分解,同时通入氮气作为保护性气体,大约加热1h左右,纳米中间体粉末开始热解,碳原子向表面迁移。表层热解产物中可获得高比例的碳纳米管和大量的低硅氮化硅粉末。低温固态热解法工艺的最大优点在于有可能实现重复生产,从而有利于碳纳米管的大规模生产。

4 碳纳米管的应用

经过各国科学家近10年的研究,对碳纳米管的物理、化学、导电性能、热学性能、电子学等方面有了较深刻的了解,在基础研究和应用领域都取得了重要进展。碳纳米管有很大的应用潜力,应用领域十分广泛,具有巨大的商业价值。其高强度(大约是钢的100倍而质量只有钢的1/6)的特性使它可作为超细高强度纤维,也可作为其它纤维、金属、陶瓷等的增强材料。碳纳米管被认为是复合材料强化项的终极形式,在复合材料的制造领域中有十分广阔的应用前景。其独特的导电性(约1/3数量的单层碳

纳米管可看成这种一维金属;另一类为半导体,2/3数量的碳管则可看成一维半导体)使碳纳米管可用于大规模集成电路、超导线材,也可用于电池电极和半导体器件。若能将药物储存在碳纳米管中,并通过一定的机制来激发药剂的释放,则可控药剂释放有可能变为现实。同时,碳纳米管是很好的储氢材料,可用作氢燃料汽车的燃料“储存箱”。主要用途简述如下。

(1)超级电容器

碳纳米管用作电双层电容器电极材料。电双层电容器即可用作电容器也可作为一种能量存储装置。超级电容器可大电流充放电,几乎没有充放电过电压,循环寿命可达上万次,工作温度范围很宽。电双层电容在声频—视频设备、调谐器、电话机和传真机等通讯设备及各种家用电器中可得到广泛应用。作为电双层电容电极材料,要求材料结晶度高、导电性好、比表面积大,微孔大小集中在一定的范围内。而目前一般用多孔炭作电极材料,不但微孔分布宽(对存储能量有贡献的孔不到30%),而且结晶度低、导电性差、导致容量小。没有合适的材料是限制电双层电容在更广阔范围内使用的一个重要原因。碳纳米管比表面积大、结晶度高、导电性好,微孔大小可通过合成工艺加以控制,因而是一种理想的电双层电容器电极材料。

由于碳纳米管具有开放的多孔结构,并能在与电解质的交界面形成电双层,从而聚集大量电荷,功率密度可达8000W/kg。其不同频率下测得的电容容量分别为102F/g(1Hz)和49F/g(100Hz)。碳纳米管超级电容器是已知的最大容量的电容器,存在着巨大的商业价值。

(2)碳纳米管复合材料

①导电塑料(聚脂)。将碳纳米管均匀地扩散到塑料中,可获得强度更高并具有导电性能的塑料,可用于静电喷涂和静电消除材料,目前高档汽车的塑料零件由于采用了这种材料,可用普通塑料取代原用的工程塑料,简化制造工艺,降低了成本,并获得形状更复杂、强度更高、表面更美观的塑料零部件,是静电喷涂塑料(聚脂)的发展方向。同时由于碳纳米管复合材料具有良好的导电性能,不会象绝缘塑料产生静电堆积,因此是用于静电消除、晶片加工、磁盘制造及洁净空间等领域的理想材料。碳纳米管还有静电屏蔽功能,由于电子设备外壳可消除外部静电对设备的干扰,保证电子设备正常工作。

②电磁干扰屏蔽材料及隐形材料。由于特殊的

结构和介电性质,碳纳米管表现出较强的宽带微波吸收性能,它同时还具有质量轻、导电性可调变、高温抗氧化性能强和稳定性好等特点,是一种有前途的理想微波吸收剂,可用于隐形材料、电磁屏蔽材料或暗室吸波材料。碳纳米管对红外和电磁波有隐身作用的主要原因有两点:一方面由于纳米微粒尺寸远小于红外及雷达波波长,因此纳米微粒材料对这种波的透过率比常规材料要强得多,这就大大减少波的反射率,使得红外探测器和雷达接收到的反射信号变得很微弱,从而达到隐身的作用;另一方面,纳米微粒材料的比表面积比常规粗粉大3~4个数量级,对红外光和电磁波的吸收率也比常规材料大得多,这就使得红外探测器及雷达得到的反射信号强度大大降低,因此很难发现被探测目标,起到了隐身作用。由于发射到该材料表面的电磁波被吸收,不产生反射,因此而达到隐形效果。

(3) 储氢材料

碳纳米管经过处理后具有优异的储氢性能,理论上单壁碳纳米管的储氢能力在10%以上,目前中国科学家制备的碳纳米管储氢材料的储氢能力达到4%以上,至少是稀土的2倍。根据实验结果推测,室温常压下,约2/3的氢能从这些可被多次利用的纳料材料中释放。储存和凝聚大量的氢气可做成燃料电池驱动汽车。

(4) 锂离子电池

碳纳米管可用于锂离子电池负极材料。碳纳米管的层间距为0.34nm,略大于石墨的层间距0.335nm,这有利于 Li^+ 的嵌入与迁出,它特殊的圆筒状构型不仅可使 Li^+ 从外壁和内壁两方面嵌入,又可防止因溶剂化 Li^+ 嵌入引起的石墨层剥离而造成负极材料的损坏。碳纳米管掺杂石墨时可提高石墨负极的导电性,消除极化。实验表明,用碳纳米管作为添加剂或单独用作锂离子电池的负极材料均可显著提高负极材料的嵌 Li^+ 容量和稳定性。

碳纳米管比表面积大,结晶度高,导电性好,微孔大小可通过合成工艺加以控制,因而有可能成为一种理想的电极材料。

在锂离子电池中加入碳纳米管,也可有效提高电池的储氢能力,从而大大提高锂离子电池的性能。根据实验,多壁碳纳米管锂电池放电能力达到 $385\text{mA}\cdot\text{h/g}$,单壁管则高达 $640\text{mA}\cdot\text{h/g}$,而石墨的理论放电极限为 $372\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。

(5) 场发射管(平板显示器)

在硅片上镀上催化剂,在特定条件下使碳纳米

管在硅片上垂直生长,形成阵列式结构,用于制造超清晰平板显示器,清晰度可达数万线。同时也可使碳纳米管在镍、玻璃、钛、铬、石墨、钨等材料上形成阵列式结构,制造各种用途的场发射管。

(6) 信息存储

由于碳纳米管作为信息写入及读出探头,其信息写入及读出点可达1.3nm(当存储信号的斑点为10nm时,其存储密度为 $10^{12}\text{bits}/\text{cm}^2$,称其为超高密度,比目前市场上的商品高4个数量级),从而实现信息的超高密度存储,该技术将会给信息存储技术带来革命性变革。

(7) 催化剂载体

纳米材料比表面积大,表面原子比率大(约占总原子数的50%),使体系的电子结构和晶体结构明显改变,表现出特殊的电子效应和表面效应。如气体通过碳纳米管的扩散速度为通过常规催化剂颗粒的上千倍,担载催化剂后极大提高催化剂的活性和选择性。碳纳米管作为纳米材料家族的新成员,其特殊的结构和表面特性、优异的储氢能力和金属及半导体导电性,使其在加氢、脱氢和择型催化等反应中具有很大的应用潜力。碳纳米管一旦在催化上获得应用,可望极大提高反应的活性和选择性,产生巨大的经济效益。

(8) 质子交换膜(PEM)燃料电池

碳纳米管燃料电池是最具发展潜力的新型汽车动力源,这种燃料电池通过消耗氢产生电力,排出的废气为水蒸气,因此没有污染。它与锂离子电池及镍氢动力电池相比有巨大的优越性。配有锂离子电池及镍氢动力电池的汽车目前充电一次行驶路程大约200~300km,而配有碳纳米管燃料电池的电动汽车行驶路程不受限制,只要能够提供足够氢燃料。可以用碳纳米管储氢材料储氢后供应氢,也可通过分解气油和其他碳氢化合物或直接从空气中获取氢给燃料电池提供氢源。

此外,碳纳米管还可用于制造催化剂和吸附剂、纳米装置(纳米机器人)、原子探针、超大规模集成电路散热衬托材料、计算机芯片导热板、一维导线、纳米同轴电缆、分子晶体管、电子开关、传感器、美容材料、防弹背心、抗震建筑等。

5 展 望

碳纳米管是纳米材料中开发价值最高的纳米材料之一。碳纳米管的导电性能优于铜,仅次于超导体,导热性能优于金刚石,并是已知的弹性模量和抗

拉强度最高的材料。自从 1991 年发现以来,经过各国科学家近 10 年的研究,在基础研究和应用领域都取得了重要进展。可以预见,随着研究领域新的发现,碳纳米管的应用领域将会越来越广,其蕴藏的潜在的巨大经济价值将随着人们对它的认识的不断加深而充分体现出来。

用碳纳米管制成的薄膜材料将会对充电电池及燃料电池技术产生革命性的影响。由于用碳纳米管制造的分子晶体管的出现,在未来数 10 年内,现在以硅基材料为基础的微电子产品,有可能被以碳基材料为基础的具有更多功能、能耗更少的微电子产品取代。碳纳米管读写探头和纳米信息存储薄膜一起,可将信息存储密度提高到 $10^{13} \sim 10^{14}$ bits/cm²,从而为个人信息系统的出现奠定基础。

碳纳米管具有非常光明的前景,可以相信在未来 10 年内,随着碳纳米管应用技术及产品的开发,碳纳米管将会对众多领域产生重大而深刻的影响,并给人类带来巨大的利益。

[参考文献]

[1] Young Hee Lee, Seong Gon Kim, David Tomanek. Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes [J]. Phys Rev Lett, 1997, 78, 2393.

[2] Falvo M R, Clary G J, Taylor R M, et al. Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain [J]. Nature, 1997, 389, 582.

[3] Berber S, Kwon Young-Kyum, Tomanek D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes [J]. Phys Rev Lett, 2000, 84, 4613.

[4] Pauson S, Helser A, Buongiorno N M. Tunable resistance of a carbon nanotube-graphite interface [J]. Science, 2000, 290, 1744.

[5] Kwon Young-Kyum, Tomanek D. Orientational melting in carbon nanotube ropes [J]. Phys Rev Lett, 2000, 84, 1483.

[6] Falvo M R, Clary G, Helser A. Nanomanipulation experiments exploring frictional and mechanical properties of carbon nanotubes [J]. Microsc Microanal, 1999, 4, 504.

[7] Riichiro Saito, Gene Dresslhaus, Dresslhaus M S. Physical Properties of Carbon Nanotubes [M]. London: Imperial College Press.

[8] Christian Schonenberger, Laszlo Forro. Physics of multi-wall carbon nanotubes [J]. Phys World, 2000, (4).

Characteristics and Applications
of Carbon Nanotubes

SUN Xiao-gang¹, ZHENG Xiao-shu², CHENG Guo-an²

(1. Jiangxi Golden Century Metallurgy Group Ltd., Nanchang 330046;
2. Nanchang University, Nanchang 330029, China)

Abstract: The discovery and history of carbon nanotubes are introduced. The basic properties, crystal structures and the mechanisms of electric conductivity and thermal conductivity of carbon nanotubes are described emphatically. The main production methods and their advantages of carbon nanotubes are mentioned. Based on the trends of carbon nanotubes application around the world, the application fields, prospects and commercial value are discussed.

Key words: carbon nanotube; property; preparation; application

信息之窗

新 书 介 绍

由全国化工化学工程设计技术中心站及全国化工粉体工程设计技术中心站联合编写的《粉粒体气力输送设计手册》已于 2001 年 7 月出版。

该手册是一部介绍粉粒体气力输送设计计算的工具类专著,包括:气力输送基本理论及特点;基本型式;设计基础;设计计算,包括稀相及密相脉冲气力输送、空气输送斜槽;管道气力输送故障的分析和防止措施;管道气力输送的管道和管件;供料器;气体输送与压缩机械;分离器和除尘器;粉粒体气力输送工程设计及工程建设选用产品,包括产品性能、规格型号及特点、生产厂。书后附有常用数据表及气力输送装置应用实例参数表。

本手册为工程设计及建设服务,通过手册可直接选用气力输送系统的有关设备及产品。本手册可供化工、石油化工、建材、电力、冶金、矿山、医药、轻工、食品、粮食、搬运、交通以及环境等工程方面的广大工程技术人员应用。

有需要该手册的读者请与中国粉体技术杂志社联系。
地 址:山东省济南市济微路 106 号中国粉体技术杂志社
邮 编:250022 电话/传真:0531—715493