緒 論

- 1.1 奈米碳管的發現
- 1.2 奈米碳管的結構
- 1.3 奈米碳管的分類
- 1.4 奈米碳管的主要性能
- 1.5 奈米碳管巨觀體的研究現狀

參考文獻

奈米碳管(carbon nanotubes, CNTs)是由單層或者多層石墨層片按照一 定螺旋角捲曲而成的、直徑為奈米量級的無縫管。僅由一層石墨層片捲曲而成 的,稱為單壁奈米碳管(single-walled carbon nanotubes, SWNTs):由多層 不同直徑的單壁奈米碳管以同一軸線套裝起來的,稱為多壁奈米碳管(multiwalled carbon nanotubes, MWNTs)。奈米碳管由於具有獨特的結構、優異的 性能以及廣泛的潛在應用前景,而引起科技界的密切關注。奈米碳管,特別是 單壁奈米碳管的發現,為奈米材料學、奈米光電子學、奈米化學等學科開闢了 嶄新的研究領域。

1.1 奈米碳管的發現

長期以來,人們一直認為碳的同素異形體結構(allotrope)只有兩種型態: 石墨(graphite)和金剛石,它們分別是由碳原子經 sp²和 sp³混成的碳的晶體 形式。1985年,英國科學家 Kroto 和美國科學家 Smalley 在研究雷射蒸發石 墨電極時,發現了碳的第三種晶體形式 C60^[1,2]。在 C60 分子中,碳原子形成 了包含 12 個五邊形和 20 個六邊形的二十面體空心球狀結構,如圖 1-1 所示。 C60 分子直徑為 0.68 nm,是典型的零維結構材料。巨觀的 C60 晶體結構為面 心立方結構。C60 和具有相似結構的 C70、C84 等分子構成了碳家族的一個分 支——富勒烯(Fullerenes,亦稱巴克球或足球烯)。C60 的發現,為奈米尺度 碳體系的研究奠定了一定的基礎。





到了 1991 年,日本 NEC 實驗室電子顯微鏡學家 Sumio Iijima^[3]透過高 解析穿透電子顯微鏡(High Resolution Transmission Electron Microscope, HRTEM)觀察電弧蒸發石墨產物時,偶然在陰極處發現了一些針狀物,此針 狀物為奈米級大小、具有中空結構的新型碳晶體,它們由 2 ~ 50 層石墨層片 捲曲而成,各石墨層片之間距離為 0.343 nm (圖 1-2(a)),兩端由半球形的端 帽封閉,在電子顯微鏡下各柱面形成為左右對稱的平行條紋(管壁),中間空 心(管腔),截面為同心的圓環(圖 1-2(b)),這就是奈米碳管。它完全由碳原 子構成,是繼石墨、金剛石和 C60 之後又一種碳的同素異形體,其直徑為奈米 量級(幾十奈米以下),長度一般達幾百微米或毫米量級,最長可達分米量級, 是新型的一維奈米材料。

1993年, Iijima 和 IBM 公司的 Bethune 等人^[4,5]分別發現了單壁奈米碳管。它是由一層石墨管構成,管徑在 0.7~2 nm 之間,長度為微米數量級, 是典型的一維奈米材料。這一發現立即轟動了全世界,從此全球的材料科學以及相關領域掀起了一股研究奈米碳管的熱潮。由此,碳的同素異形體由原來的2種擴展到4種:金剛石、石墨、C60(富勒烯)以及奈米碳管,也將碳原子的排列擴展到零維(C60)、一維(奈米碳管)、二維(石墨)以及三維(金剛石)的完整體系,使碳成為元素周期表中唯一具有從零維到三維結構排列的元素。表1-1列出了碳的4種同素異形體的部分結構及物性參數。



圖 1-2) 奈米碳管示意圖

(a) 奈米碳管的同心圓柱結構:(b) 高解析穿透電子顯微鏡下的奈米碳管(從左到右分別為單壁奈米碳管和 管層數分別為1、2、3、7層的多壁奈米碳管)

奈米碳管巨觀體

維數	零維	一維	二維	三維
碳的同素異形體	C60(富勒烯)	奈米碳管	石墨	金剛石
原子混成	$sp^2 + sp^3$	$sp^2 + sp^3$	sp ²	sp ³
冒體類型	面心立方	平面三角晶●	六方緊密堆積	面心立方
晶格常數 / nm	<i>a</i> = 1.417	$a = d + 0.32^{2}$	a = 0.142	<i>a</i> = 0.154
			c = 0.335	
鍵長 / nm	0.140 (C = C)	0.144 (C = C)	0.142 (C=C)	0.154 (C-C)
	0.146 (C — C)			
晶格結構示意圖				
密度/ (g/cm ³)	1.72	$0.8 \sim 2.0$	2.26	3.515
電學性能	半導體	導體和半導體	半導體	絶縁體
	$(E_{\rm g}^{\odot} = 1.9 {\rm eV})$			$(E_g = 5.47 \text{ eV})$

●表 1-1 碳的同素異形體的結構及物性參數

注:●單壁奈米碳管在奈米碳管束中的排列^[6]。

●為單壁奈米碳管束的參數,d為單壁奈米碳管直徑^[6]。

3 E_g 能隙寬度。

目前, 奈米碳管的研究主要集中在: 奈米碳管的製備、奈米碳管的結構、 性能和奈米碳管的潛在應用等幾個方面。關於奈米碳管巨觀體的製備, 將在第 2 至第 9 章的相關部分做介紹; 關於奈米碳管巨觀體的潛在應用將在第 10 章 做介紹。

1.2 奈米碳管的結構

不同結構的奈米碳管其性能差異很大,特別是電學性能^[7,8],奈米碳管隨 結構不同可呈導體性或半導體性。因此,對其結構的研究一直是材料科學界關 注的焦點之一。

單壁奈米碳管可以看作是由單層石墨片捲繞而成的無縫圓筒。利用石墨片

的平面格點構成奈米碳管的過程如下(圖 1-3(a)):任選一個格點 O 作原點, 向格點 A 做一晶格向量 C_h,然後過 O 點做垂直於向量 C_h 的直線, B 點是該 直線所經過的二維石墨烯平面的第一個格點,向量 OB 稱為平移向量,用 T 表 示。直線 OD 是與單位向量 a₁ 平行的一條直線,沿石墨六方網格的鋸齒軸,六 方網格的一個 C-C 鍵垂直於 OD。向量 C_h 和鋸齒軸 OD 之間的夾角稱為螺旋 角 θ。過 A 點做垂直於螺旋向量 C_h 的直線和過 B 點垂直 OB 的直線相交於 B' 點,矩形 OAB'B 中所包含的原子數就是一個單壁奈米碳管單胞所含原子數。以 OB 為軸,捲繞石墨烯片,使 O 和 A 相接或使 OB 軸與 AB' 軸重合,就形成了單 壁奈米碳管,OB 形成了單壁奈米碳管的管體,OA 形成了單壁奈米碳管的圓周。

由此可看出,用 (n, m)兩個參數表示一個單壁奈米碳管,在不考慮手性的 情況下,單壁奈米碳管就可由這兩個量完全確定(直徑和螺旋角或兩個表示石 墨片層結構的指數 (n, m)或者螺旋向量 C_h和平移向量 T)。

單壁奈米碳管根據石墨片捲曲的螺旋角度的不同,可以分為三種類型:扶 手椅型(armchair,圖1-3(b))、鋸齒型(zigzag,圖1-3(c))和手性型(chiral,圖1-3(d)),它們的螺旋角分別為 $\theta = 30^\circ \times \theta = 0^\circ 和 0^\circ < \theta < 30^\circ \circ$

對於多壁奈米碳管,經過對選區電子繞射斑鏡像對稱性的分析, Iijima^[3] 指出,在構成奈米碳管的碳層片之間,存在一定的夾角,每三層或四層之間其



圖 1-3 單壁奈米碳管示意圖

(a) 石墨片的網格結構以及單壁奈米碳管各參數的幾何意義:(b)、(c)、(d) 由螺旋角表徵的奈米碳管,由 上而下分別為扶手椅型、鋸齒型和手性型

奈米碳管巨觀體

c 軸偏差 6° 左右。研究者原認為管身是軸對稱的,而 Liu^[9]等發現奈米碳管有時並不對稱,說明有些奈米碳管並不是圓柱形的。朱豔秋^[10]認為這些奈米碳 管管身徑向截面應為多邊形結構,且多為五邊形截面。

實際製備的奈米碳管並不完全是直徑均匀、平直的,有時會出現不同的 結構,如L、T、Y形等。特別是催化裂解法製備的奈米碳管,多數是不平直 的。研究認為,這些結構的出現多是由於碳六邊形網格中引入了碳五邊形和碳 七邊形所致,碳五邊形引起正彎曲,碳七邊形引起負彎曲^[11];在奈米碳管的 彎曲或直徑變化處,內外分別引入碳五邊形和碳七邊形才能使整個結構得到延 續,故在這些地方,碳五邊形和碳七邊形總是成對出現的,它們的分佈決定了 奈米碳管的形狀。

Ebbesen^[12] 詳細研究了奈米碳管的缺陷結構,他把奈米碳管中可能的缺陷 結構分為三類:即幾何缺陷、化學缺陷和晶體學缺陷。研究認為,缺陷的存在 對奈米碳管的性能有很大的影響。

關於奈米碳管的晶體結構,朱豔秋^[10]經實測認為,奈米碳管屬六方晶系 晶體結構,其晶格常數為 *a* = 0.2457 nm, *c* = 0.6852 nm。與常規石墨晶格常 數比較,其 *c* 值略有增大(2.27%),而 *a* 值略有減小(2.51%)。增大的 *c* 值 與分子層間匹配有關,並且封閉的籠形結構將是很好的自組裝結構,而減小的 *a* 值說明層片內的結合更緊密,亦即沿奈米碳管的軸向方向,C-C 原子間的結 合更強,並由此指出,奈米碳管作為奈米材料,沿其軸向將有極高的強度。

1.3 奈米碳管的分類

1.3.1 按石墨層數分類

奈米碳管按其構成石墨的層數分類,可分為單壁奈米碳管和多壁奈米碳
管。單壁奈米碳管僅由一層石墨層片捲曲而成,而多壁奈米碳管的石墨層
片數則 ≥ 2。圖 1-4 為具有不同層數的奈米碳管結構示意圖。單壁奈米碳管



1-4 不同層數奈米碳管的結構示意圖 (a) 單壁奈米碳管: (b) 雙壁奈米碳管: (c) 多壁奈米碳管:

的結構簡單、性能優異,引起了人們積極地投入相關研發。多壁奈米碳管中, 則因其小直徑和層數少的性能與單壁奈米碳管相似,而引起人們的關注。最 近,人們也對僅由兩層石墨層片組成的雙壁奈米碳管產生了廣泛的興趣。

雙壁奈米碳管具有獨特的結構。雙壁奈米碳管內外層間距並非固定在 0.34 nm,而是根據內外層單壁奈米碳管的手性不同,於 0.33 nm 和 0.42 nm 之間 作變化 ^[13,14],通常可以達到 0.38 nm 以上,與最小直徑的單壁奈米碳管 0.4 nm ^[15,16] 相近。雙壁奈米碳管的內徑即為單壁奈米碳管的直徑,通常在 0.7 nm 到 2 nm 之間,因此雙壁奈米碳管的性能與單壁奈米碳管的性能相近,而優於 普通的多壁奈米碳管。由於雙壁奈米碳管具有較大的內外層間距,內外層管之 間存在相互作用而使得奈米碳管的能帶結構發生變化。由此可以預期,雙壁奈 米碳管與單壁奈米碳管相比,可能具有一些特殊的性能。

鑒於雙壁奈米碳管在結構和性能上與單壁奈米碳管相似,但優於普通的多 壁奈米碳管,由於內外層奈米碳管間的相互作用,其性能又與單壁奈米碳管有 所區別,因此奈米碳管可分為單壁奈米碳管、雙壁奈米碳管和多壁奈米碳管。

1.3.2 按手性分類

在材料晶體學上,人們把單靠平移和旋轉操作無法使其自身完全重合的晶 體稱為手性型的,或者說它具有手性。按手性分類,奈米碳管可分為非手性型 管(對稱)和手性型管(不對稱),其中非手性型管又可分為扶手椅型管和鋸 齒型管^[17]。圖 1-5 為不同手性單壁奈米碳管的結構模型。扶手椅型管和鋸齒型 管簡單地描述了單壁奈米碳管橫截面碳環的形狀。對於非手性奈米碳管,其結 構可以經過一定的對稱操作而重合。奈米碳管的性能,特別是電學性能和光學 性能與其手性息息相關,因此將奈米碳管按照手性分類,有助於獲得具有相似 性能的奈米碳管。目前,對奈米碳管的手性,尚無有效的鑒別方法。最直接鑒 別奈米碳管手性的方法是高解析穿隧掃描電子顯微鏡^[18,19]。但是,該方法操 作過程複雜,可操作性不強。因此,研究鑒別奈米碳管手性的方法尤顯重要。

1.3.3 按導電性能分類

按照奈米碳管的導電性能,可分為導體性管和半導體性管。單壁奈米碳管 的導電性能介於導體和半導體之間,其導電性能取決於奈米碳管的直徑 d 和螺 旋角 θ。對於半導體單壁奈米碳管,其能隙寬度與其直徑呈反比關係^[17]。小直 徑的奈米碳管可以顯示出量子效應。奈米碳管中的結構缺陷可以改變奈米碳管 的電學性能,如通過將單壁奈米碳管進行彎折,進而使奈米碳管在彎折處具有 與本體不同的電學性能,由此可以獲得最小的二極體^[20]。而導體性的單壁奈米 碳管也可以作為奈米元件中的導線,將在微電子和奈米電子元件中得到應用。

1.3.4 按排列狀況分類

按照奈米碳管的排列狀況分類,奈米碳管可分為定向的和無序的奈米碳管。 圖 1-5(a) 和 1-5(b) 分別為無序和定向奈米碳管的掃描電子顯微鏡照片^[21,22]。由 於奈米碳管長徑比很大(通常大於 10⁴),而且具有良好的柔韌性,使得製備 出來的奈米碳管易於發生彎曲而相互纏繞,影響奈米碳管的性能。因此,獲 得大面積的、定向排列的多壁奈米碳管,甚至是定向的單壁奈米碳管陣列則 具有重要的意義。人們經過一定的後處理技術,即可獲得最佳的定向奈米碳 管^[23-26],而通過催化裂解法和電漿增強催化裂解法則可獲得面積較大的定向奈 米碳管陣列^[27-30]。這些定向排列的奈米碳管陣列將在電場發射顯示器上廣為應 用。

值1-5 催化裂解法製備的奈米碳管掃描電子顯微鏡照片(a) 無序奈米碳管:(b) 定向奈米碳管

1.4 奈米碳管的主要性能

1.4.1 電學性能

石墨層片的碳原子之間是 sp² 混成,每個碳原子都有一個未成對電子,位 於和層片成垂直的 π 軌道上,因此奈米碳管和石墨一樣具有良好的導電性能, 並且取決於石墨層片捲曲形成管狀的直徑(*d*)和螺旋角(θ),導電性介於導 體和半導體之間^[7,19]。隨著螺旋向量(*n*, *m*)的不同,奈米碳管的能隙寬度可以 從零變化到和矽相等。世界上還沒有其他任何一種物質,可以如此隨心所欲地 調製其導電性能。由於單壁奈米碳管的直徑僅為 1 nm 左右,所以電子在其中 的運動具有量子行為^[31,32]。事實上,某些直徑較小的多壁奈米碳管(小於 25 nm)也表現出量子傳輸的特性^[33,34]。Tsukagoshi發現,當奈米碳管兩端接觸 有磁性物質時,電子傳輸具有自旋方向的規律,由此可以作為新一代以電子自 旋態為開關(不僅僅是依靠電荷的變化)的功能裝置^[35]。Bockrath 報導了奈 米碳管的Luttinger 液體現象^[36],這是由於管身的長程庫侖力作用所導致的^[37]。 Bachtold 研究了奈米碳管的 Aharonov-Bohm 效應^[38]。奈米碳管的管壁上常常 含有成對的五邊形和七邊形^[39],這些缺陷的存在又會產生新的導電行為,因 此每一處缺陷都可看作是一個由很少數目的碳原子(幾十個)組成的奈米裝置^[40]。奈米碳管之間的異質結或T形結都可以看作是金屬與金屬或金屬與半導體之間的連接^[41,42]。奈米碳管可以製成極細小的導線,在設計、製造微電子設備的領域中具有廣泛的應用前景。

1.4.2 力學性能

奈米碳管的碳原子間以 C-C 共價鍵相結合,而 C-C 鍵是自然界最強的化 學鍵之一,從結構推測它應具有很高的軸向強度、韌性和彈性模量,甚至有可 能是迄今人類發現的最高強度的纖維。

由於奈米碳管的奈米尺度和易纏繞的特點,直接用傳統實驗方法測量其力 學性能比較困難,因此最早對奈米碳管力學性能的研究皆集中在理論預測上。 從能量和體積的關係,採用各種模型計算奈米碳管的彈性模量,同時根據奈米 碳管中六邊形網格形變的情況及分子動力學過程,來研究應力下的變形機制。 Lu^[43]採用經典的力常數模型,計算了奈米碳管及其管束的彈性性質,得到彈 性模量約為1TPa,剪切模量約為0.5TPa,結果還證明奈米碳管的這些性質和 奈米碳管的直徑、螺旋角,以及管壁層數等幾何結構無關。Yakobson等人^[44] 根據連續介質理論,採用 Tersoff 勢函數來研究奈米碳管受到較大變形時的結 構變化情況,得出奈米碳管的彈性模量為5.5 TPa。Sinnott 等人^[45]也同樣採 用 Tersoff 勢函數研究了單壁奈米碳管形成管束後的彈性模量,結果顯示,在 有限長度內管束的模量與金剛石相當。Hernandez 等人^[46]採用非正交緊束縛 理論計算,得到單壁奈米碳管的彈性模量為1.24 TPa。Zhou等人^[47]採用價電 子總能量理論,計算得知奈米碳管中的應力能主要來自非空的價電子,其彈性 模量為5.5 TPa。由此可以看出,採用不同模擬方法所獲得的計算結果雖然不 盡相同,但均顯示奈米碳管具有極高的拉伸強度和彈性模量。

隨著奈米碳管研究的不斷深入,研究人員設計了各種實驗來測量奈米碳管 的軸向模量、徑向模量和拉伸強度。目前針對奈米碳管力學性能的實驗研究, 主要包括了微觀檢測和巨觀拉伸兩方面。Treacy 等人^[48]最早通過實驗測量了