

### 1.1 碳纳米管的发现——美丽的“意外”

碳,这一古老元素,其材料的发展轨迹与人类历史紧密相连,深深嵌入文明、自然及生活的每一个角落。在自然界,碳作为生态循环的关键角色,参与着光合作用、呼吸作用及化石燃料燃烧等过程。同时,它也是构成有机生命的基石。人类文明的火花与碳息息相关,火与碳的结合催生了青铜、铁器等文化瑰宝。在日常生活中,碳材料的应用无处不在,例如,超轻碳纤维在交通工具轻量化中的卓越表现,既轻盈又坚韧;刀具中的碳赋予其广泛的适用性;而石墨碳则成为电动汽车与手机电池负极的首选。碳材料的多样性令人叹为观止,如图 1-1 所示,通过巧妙设计,碳材料可展现出从超导至绝缘、从吸光至透光、从润滑至超高摩擦、从超亲水至超疏水的多样性质,应用领域广泛且前景无限。

自远古时代起,古人便利用碳材料燃烧取火,这一发现是人类从野蛮迈向文明的转折点。六千年前,木炭由木质材料不完全燃烧制得,用于冶炼青铜,引领人类从石器时代跃升至铜器时代,极大地提升了生产力和创造力。同期,古印度发现了金刚石这一珍稀碳形态。在中国东汉时期(公元 25 年),石墨已被用于书写与绘画。近几十年来,碳材料的发展步入快车道,富勒烯、碳纳米管、石墨烯、石墨炔等新成员纷纷加入碳家族,凭借各自独特的性能,在多个领域大放异彩。

碳材料在能源存储领域的发展速度尤为显著。1983 年,日本科学家吉野彰(Akira Yoshino)开发了负极由聚乙炔( $C_2H_2$ )<sub>n</sub>制成,正极使用钴酸锂的现代锂离子电池前身。聚乙炔能量密度低,还存在不稳定的问题,因此吉野彰在继续评估和研究后,采用了碳质材料取代聚乙炔。1984 年,吉野彰将气相生长碳纤维(vapor phase grown carbon fiber, VGCF)作为锂离子电池负极,发现其具有非常优异的性能。然而, VGCF 的价格非常高,直接限制了它作为锂离子电池负极材料的使用。1985 年,一次偶然机会,吉野彰将石油焦(低石墨化程度的碳)用作锂离子电池负极材料,成功实现了碳材料在锂离子电池中的广泛应用<sup>[1]</sup>。之后,索尼(Sony)公司采用了这种配置进行商业化,锂电池的商业化实际满足了 20 世纪 80 年代起移动设备浪潮的需要。1991 年, Sony 公司再次革新,采用石墨作为负极,进一步提升

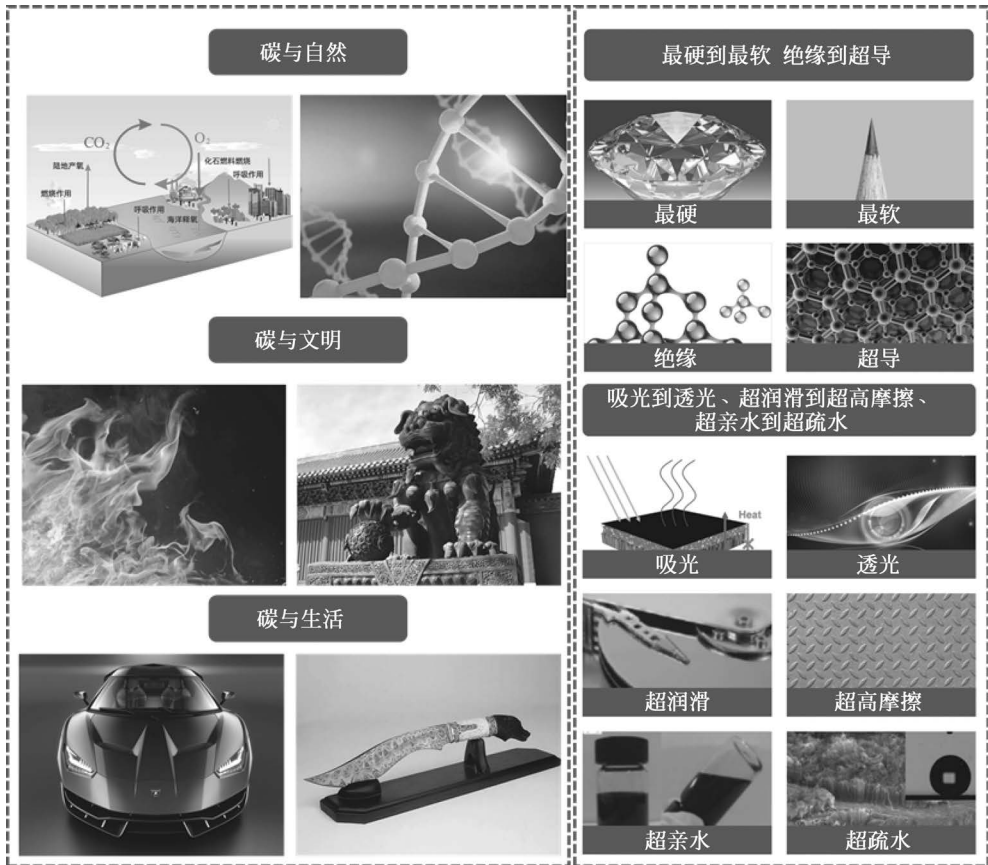
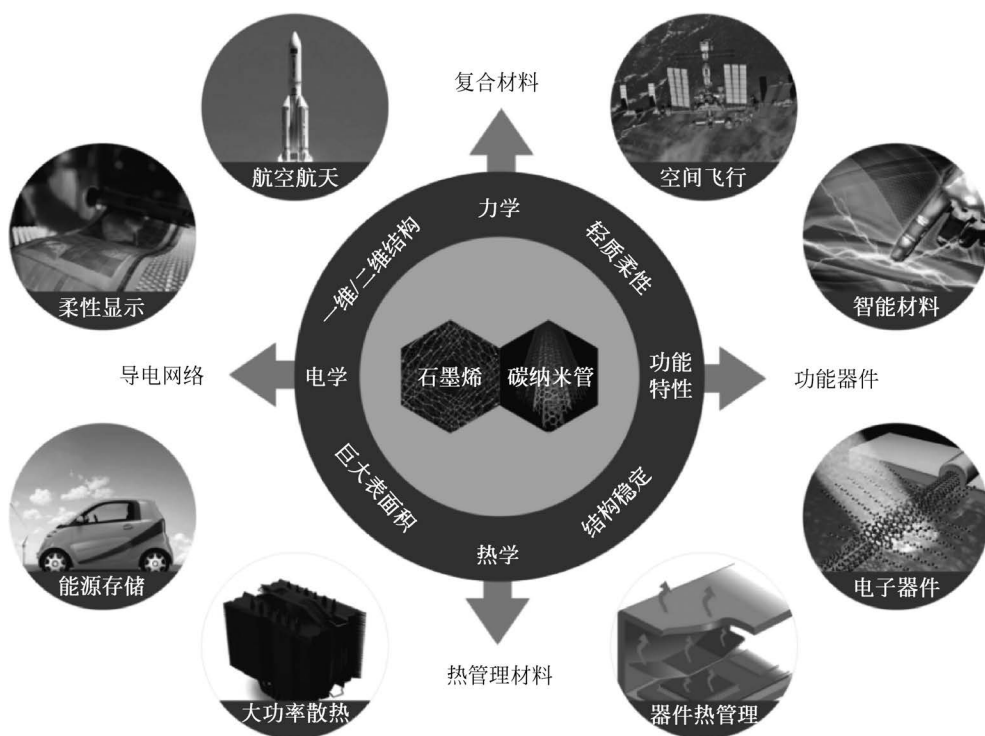


图 1-1 碳材料的应用及性质

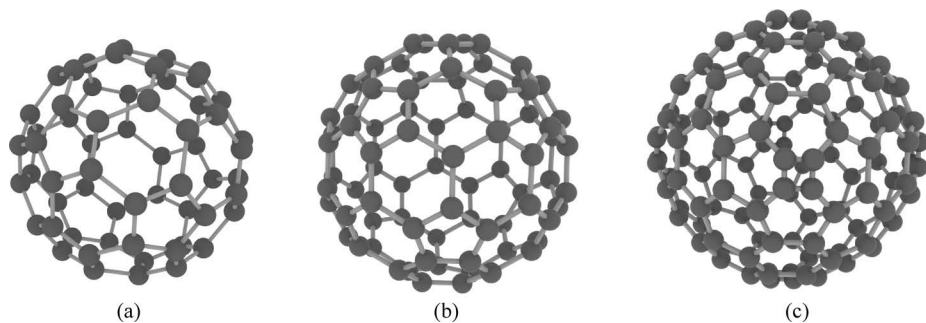
了锂离子电池性能,开启了储能新纪元。至此,碳不仅承载着生命之源的重任,更成为科技发展的核心元素之一。基于碳材料的广泛应用,科学研究与工程领域掀起了前所未有的热潮(图 1-2),柔性器件、能源存储、航空航天、电子器件等多个方面均取得了丰硕的研究成果与实际应用。

信州大学的远藤守信(Morinobu Endo)教授在 1976 年通过化学气相沉积(CVD)法首次合成了碳纳米管(当时称为“纳米碳纤维”),比 1991 年饭岛澄男(Sumio Iijima)正式命名碳纳米管早 15 年。他于 1977 年首次报道了 CVD 法制备纳米碳纤维的技术,确立了过渡金属催化剂(如 Fe、Co、Ni)在碳氢气体热解中的关键作用,为后续规模化生产奠定基础。基于他在碳材料领域的突出贡献,远藤守信被誉为国际纳米炭材料研究领域的科学奠基人之一。随后,在 1982 年左右,他与昭和电工合作开发了 VGCF,该产品于 20 世纪 80 年代后半期由昭和电工推向市场。当时,尽管研究人员普遍推测这种纤维具有“石墨烯卷曲的结构”,但由于表征技术的限制,其确切结构尚未得到确认。

碳纳米管结构的明确,需追溯至富勒烯(fullerene)的发现。1985 年,英国科学



家 Kroto 与美国科学家 Smalley 在研究红巨星大气层的化学反应时,偶然发现了 C<sub>60</sub> 分子。C<sub>60</sub> 的结构宛如一个由 60 个碳原子构成的纳米级足球,内含 12 个五边形与 20 个六边形,如图 1-3 所示。他们将其命名为“巴克明斯特·富勒烯”,以纪念穹顶建筑大师巴克明斯特·富勒,后简称富勒烯。此后,Kroto 教授深入探索“富勒烯家族”,相继发现了 C<sub>70</sub>、C<sub>84</sub> 等不同碳原子数的成员,开创了化学的新领域。这一发现迅速吸引了众多科学家的关注与参与。

图 1-3 富勒烯 C<sub>60</sub>(a)、C<sub>70</sub>(b)、C<sub>84</sub>(c)

日本科学家饭岛澄男是富勒烯研究领域的先驱之一,他对无定形碳如何转化

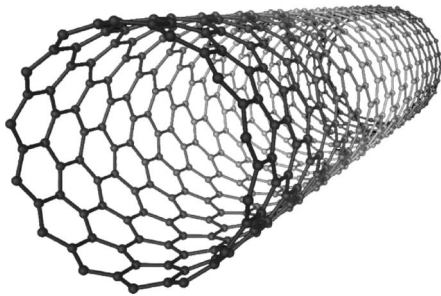


图 1-4 碳纳米管结构示意图

为 C60 的过程充满好奇,通过大量实验制备并观察了多种碳材料的形貌特征。1991 年,饭岛澄男在电子显微镜下首次观测到碳纳米管,这是一种由 2~50 层石墨层卷曲而成的中空碳结构(图 1-4),同年,他在 *Nature* 杂志上发表了这一发现<sup>[2]</sup>。1993 年,饭岛澄男与合作者市桥俊成(Toshinari Ichihashi)再次在 *Nature* 杂志上报道了他们发现单壁碳纳米管的成果<sup>[3]</sup>。2006 年,清华大学魏飞教授团队利用流化床-化学气相沉积技术(fluidized bed-chemical vapor deposition, FB-CVD),从根本上解决了碳纳米管的连续大规模生产难题。2007 年,北京天奈科技有限公司(2011 年后创立江苏天奈科技股份有限公司)与清华大学签订了永久性独占许可协议,标志着碳纳米管正式进入产业化阶段。至此,碳纳米管在科研与工业领域的应用序幕徐徐拉开。

## 1.2 碳纳米管的基本结构

碳纳米管的结构决定了碳纳米管的性能,比如碳纳米管的导体或半导体性质就是由碳纳米管的卷曲角度决定的。因此,了解碳纳米管的结构对于碳纳米管的研究和应用具有重要意义。

碳纳米管为六边形键合的  $sp^2$  碳原子组成的一维螺旋管状分子结构,可以看作二维石墨片沿一定角度卷曲而成的中空管状碳材料。不同层数的石墨片和不同的旋转角度是影响碳纳米管结构和性能的重要参数。例如,一层石墨片卷曲即可得到单壁碳纳米管,两层石墨片卷曲得到双壁碳纳米管,多层石墨片卷曲则得到多壁碳纳米管。一般来说,碳纳米管的层数在 2~50 层,片层之间的距离约为 0.34 nm,与石墨片层之间的间距相当。不同的旋转角度会影响碳纳米管的旋光性和手性结构,手性结构又将进一步决定电子结构。通常来说,可以通过手性指数  $(n, m)$  来确定碳纳米管的手性结构。利用平面石墨片卷曲为碳纳米管的过程如图 1-5 所示,首先定义石墨片基矢为  $a_1$  和  $a_2$ ,任选一个格点为原点  $O$ ,  $A$  点为  $O$  的等价碳原子位点,连接矢量  $OA$  为手性矢量  $C_h$ ,则  $C_h$  可以表示为

$$C_h = na_1 + ma_2$$

通过  $O$  点作垂直于  $OA$  的直线,  $B$  点为直线经过的第一个格点,矢量  $OB$  称为平移矢量,用  $T$  表示。过  $B$  点作平行于  $C_h$  的直线,  $B'$  为直线经过的第一个格点,矩形  $OAB'B$  中所包含的原子数为一个单壁碳纳米管单胞所包含的原子数。矢量  $OD$  为与矢量  $a_1$  平行的一条直线,  $OD$  与  $OA$  的夹角称为手性角  $\theta$ 。以  $OB$  为轴,使  $OB$  轴与  $AB'$  轴重合,就形成了单壁碳纳米管。

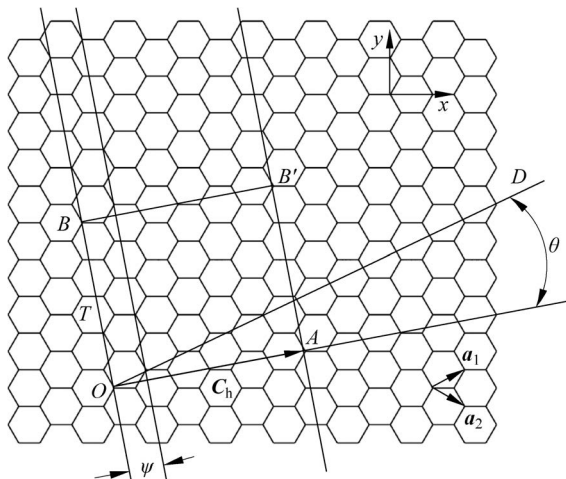


图 1-5 单层石墨片的结构及碳纳米管参数的几何意义

由此可见,  $(n, m)$  以及手性角  $\theta$  可以用来表示碳纳米管的结构: 当  $\theta = 0^\circ$  时对应锯齿型结构 ( $m = 0$ ),  $\theta = 30^\circ$  时为扶手椅型结构 ( $n = m$ ), 而  $0^\circ < \theta < 30^\circ$  的中间角度则构成手性型结构。手性型碳纳米管因缺乏镜像对称性而无法通过平移或旋转操作与自身完全重合, 而扶手椅型和锯齿型因具备高度对称性可通过简单对称操作实现重合, 故统称为非手性型结构。在电子特性方面, 碳纳米管的导电行为与手性指数存在显著关联, 当满足  $n - m = 3k$  ( $k$  为整数) 时呈现金属导电特性, 否则表现为半导体特性。

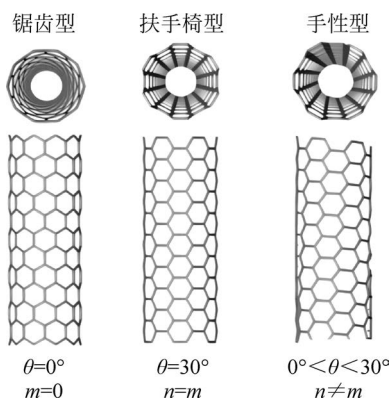


图 1-6 锯齿型、扶手椅型和手性型碳纳米管

## 1.3 碳纳米管的分类

### 1. 按照层数分类

根据管壁层数, 碳纳米管可分为单壁碳纳米管和多壁碳纳米管。单壁碳纳米

管由一层石墨烯卷曲而成。多壁碳纳米管含有多层石墨烯片,形状像个同轴电缆,其层数从2到50不等。层数较少的多壁碳纳米管(可称为寡壁碳纳米管,通常为2~6层),尤其是双壁碳纳米管,由于其层数少,表现出了与单壁碳纳米管相似的性质,因此也受到了广泛的关注。图1-7显示了单壁、双壁和多壁碳纳米管的示意图。

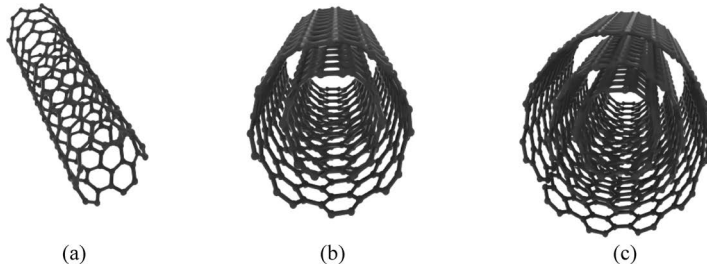


图1-7 单壁(a)、双壁(b)和多壁(c)碳纳米管示意图

## 2. 按照手性结构分类

如1.2节所述,根据碳单层石墨片沿不同夹角卷曲可以将碳纳米管分成锯齿型( $\theta=0^\circ$ )、扶手椅型( $\theta=30^\circ$ )和手性型( $0^\circ<\theta<30^\circ$ )3种结构。其中,手性型碳纳米管不能单靠平移和旋转至完全重合,由于映射过程出现夹角,碳纳米管中的网格会产生螺旋现象,因此也被称为螺旋型碳纳米管。反之,锯齿型和扶手椅型则可以通过平移和旋转操作使其自身完全重合,因此也被称为非手性型结构。

## 3. 按照导电性能分类

碳纳米管按导电特性可分为金属型与半导体型。根据手性指数( $n, m$ )的差异,其导电性遵循如下规律:当满足条件 $n-m=3k$ ( $k$ 为整数)时,碳纳米管表现为金属型;若 $n-m\neq 3k$ ,则呈现半导体型特性。具体而言,扶手椅型碳纳米管因 $n=m$ ,则 $n-m=0$ (即 $k=0$ )恒定为金属型导体;而锯齿型( $m=0$ )和手性型( $n\neq m\neq 0$ )的导电性需通过 $n-m$ 的数值进一步判定。例如,锯齿型碳纳米管中,若 $n=3k$ (如 $n=6, m=0$ ),则为金属型;当 $n-m\neq 3k$ 时(如 $n=5, m=0$ ),表现为半导体型。同理,手性型碳纳米管中若 $n-m=3k$ (如 $n=5, m=2$ )亦可为金属型。

## 4. 按照排列结构分类

按照排列情况,碳纳米管可以分为无序和定向两种类型。由于碳纳米管高的长径比,导致其在制备过程中不可避免地出现缠绕,因此在最初制备碳纳米管的过程中,通常制备得到的为无序碳纳米管。之后,随着科学研究的不断深入,具有一定排序的定向碳纳米管逐渐被研究者发现。图1-8(a),(b)和(c),(d)分别为定向碳纳米管和无序碳纳米管的扫描电子显微镜(SEM)图像<sup>[4-5]</sup>。

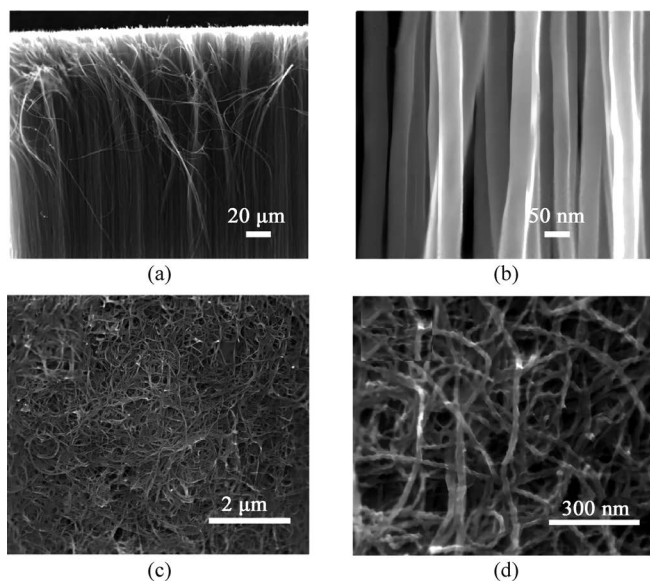


图 1-8 (a),(b)定向碳纳米管和(c),(d)无序碳纳米管的 SEM 图像<sup>[4-5]</sup>

## 1.4 碳纳米管的基本性质

### 1.4.1 电学性能

石墨结构中,碳原子为  $sp^2$  杂化,每个碳原子中的未成对电子在垂直于碳六元环的  $\pi$  轨道上,使其体现出优异的导电性。不同于石墨,并不是所有的碳纳米管都能体现出良好的导电性能,根据石墨片层卷曲的直径和角度不同,碳纳米管可分为电子导体和半导体。由 1.3 节可知,碳纳米管手性矢量  $(n, m)$  决定了结构。当  $(n-m)$  能被 3 整除时,碳纳米管呈现出电子导体的性质;反之,则体现半导体性质。

但是,对于实验室或工业生产制备得到的碳纳米管中,不可避免地存在一些缺陷。六元环结构的碳纳米管中,会出现五元或七元环结构与六元环组成异质结,对碳纳米管的导电性能将产生影响。碳纳米管的直径也同样影响其导电性能。利用这些结构带来导电性能的变化,可以在一根碳纳米管上同时得到导体和半导体结构,从而构成纳米尺寸的二极管材料。以上性质也使得碳纳米管在设计和制造微电子器件上有广阔的发展前景。

### 1.4.2 力学性能

碳纳米管结构中,碳原子以 C—C 共价键结合,被认为是自然界中最强的化学键,因此,碳纳米管沿管轴方向被认为具有最强的强度、韧性和弹性模量。由于碳纳米管尺寸小、易缠绕的特点,通常难以通过传统实验的方法测量其力学性能。因

此,多数理论计算针对完美结构的碳纳米管进行了力学性能的计算。表 1-1 列出了通过计算获得的碳纳米管与其他常见材料的力学性能。

表 1-1 碳纳米管与其他材料的力学性能对比<sup>[6]</sup>

材 料	杨氏模量/GPa	拉伸强度/GPa	密度/(g/cm <sup>3</sup> )
单壁碳纳米管	1054	约 150	
多壁碳纳米管	1200	约 150	2.6
(10,10)纳米管束	563	约 75	1.3
Type I C 光纤	350	2.5	2.6
钢	208	0.4	7.8
环氧树脂	3.5	0.05	1.25
木材	16	0.08	0.6

通常来说,碳纳米管的抗拉强度是钢的 100 倍以上,且具有更小的密度。相对于其他碳材料(如碳纤维等),碳纳米管也表现出更强的杨氏模量、拉伸强度,因此称为终极纤维。

### 1.4.3 热学性能

碳纳米管具有优异的热传导性能。声子沿着碳纳米管的轴向传输来传导热量。碳纳米管具有高长径比、层间结合较弱的特点,因此导热性能具有一维方向性,即在轴向方向上具有很高的导热性质,导热系数高达 6600 W/(m·K),是自然界中已知最高的导热材料,但是在垂直方向的导热性能较低。

### 1.4.4 其他性能

由于碳纳米管独特的结构特征,其在光学、磁学等方面也表现出了独特的性质。在此不作赘述。

## 1.5 碳纳米管在电化学能源存储与转化方面的应用

化石能源推动了人类文明的飞速发展,但伴随而来的是资源枯竭、环境污染、气候变化及能源安全等严峻挑战。因此,积极推动能源转型与革命,构建清洁、低碳、安全、高效的现代能源体系显得尤为重要,这对电化学储能技术提出了新的需求。风能、太阳能、潮汐能等可再生能源具有显著的间歇性和波动性,难以确保电能的稳定供应。电化学储能技术能够实现对这些可再生能源的稳定存储与输送,并通过调节供需峰谷,提升能源利用效率,有效减少资源浪费。同时,随着动力汽车从汽油向新能源的转变,对动力电池的性能提出了更高要求,尤其是需要实现更远的续航里程和更快的充电速度,这对电池的正负极材料构成了巨大挑战。

为了达到高功率密度和能量密度,电化学储能器件持续经历着技术创新与发

展。在这一进程中,碳材料作为储能与能量转换领域的核心材料,同样经历了显著的演变。碳纳米管凭借其结构稳定性高、比表面积大的特点,加之其高长径比能在电极结构中构建出连续的导电网络,从而在电化学性能上展现出了相较于其他碳材料的明显优势。自1998年碳纳米管首次被用作锂离子电池负极材料的报道以来,其在电化学能源储存装置中的应用潜力便得到了广泛认可<sup>[7]</sup>。此后,碳纳米管还被应用于超级电容器、锂硫电池、锂空气电池,以及电催化等多种电化学储能与转换装置中,均显著提升了这些电化学储能器件的整体性能。

## 参考文献

- [1] YOSHINO A, SANECHIKA K, NAKAJIMA T. Secondary battery: US patent, 4668595 [P]. 1987-05-26.
- [2] IIJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. *Nature*, 1991, 354: 56-58.
- [3] IIJIMA S, ICHIHASHI T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter[J]. *Nature*, 1993, 363: 603-605.
- [4] YANG Z, NIE H, ZHOU X, et al. Synthesizing a well-aligned carbon nanotube forest with high quality via the nebulized spray pyrolysis method by optimizing ultrasonic frequency [J]. *Nano*, 2011, 6(4): 343-348.
- [5] LI P, YANG Z, SHEN J, et al. Subnanometer molybdenum sulfide on carbon nanotubes as a highly active and stable electrocatalyst for hydrogen evolution reaction [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(5): 3543-3550.
- [6] LU J, HAN J. Carbon nanotubes and nanotube-based nano devices [J]. *IJHSES*, 1998, 9: 101-123.
- [7] CHE G, LAKSHMI B, FISHER E, et al. Carbon nanotube membranes for electrochemical energy storage and production [J]. *Nature*, 1998, 393: 346-349.

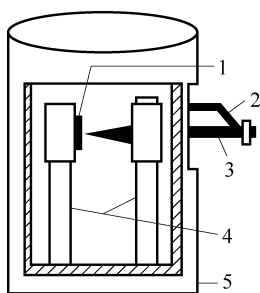
## 第2章

# 碳纳米管的制备

## 2.1 碳纳米管的合成方法

### 2.1.1 电弧放电法

电弧放电法最早用于以石墨作为原料来合成 C<sub>60</sub><sup>[1]</sup>。在 1991 年,饭岛澄男采用电弧放电法制备 C<sub>60</sub> 时,通过高分辨透射电子显微镜(HRTEM)观察反应产物,首次发现了多壁碳纳米管<sup>[2]</sup>。1993 年,饭岛澄男和市桥俊成<sup>[3]</sup>等用电弧放电法,以磁性过渡金属(Fe、Co 或 Ni)为催化剂成功制备出单壁碳纳米管,打开了单壁碳纳米管合成的大门。2000 年,Xie 等<sup>[4]</sup>利用电弧放电法制备出了内径仅有 0.5 nm 的碳纳米管,是当时最小直径的碳纳米管,并在此基础上进行深入探索。随后,饭岛澄男等<sup>[5]</sup>制备出了直径仅为 0.4 nm 的碳纳米管,这是迄今可以稳定存在的直径最小的碳纳米管,极大地推动了碳纳米管领域的研究进展。



1—石墨固定电极; 2—弹性铜片; 3—石墨移动电极; 4—水冷通电柱; 5—水冷金属收集桶。

图 2-1 电弧放电法制备碳纳米管装置图

电弧放电法合成碳纳米管的基本原理如图 2-1 所示。在真空反应室中充入一定量的惰性气体,并使用面积较大的石墨棒作为阴极,面积较小的石墨棒作为阳极,两电极始终保持很小的间隙距离(1 mm),加载电压进行电弧放电。阳极石墨棒内填充的金属催化剂及石墨棒自身的碳原子会被蒸发消耗,阴极处的碳原子在催化剂的作用下重组形成碳纳米管并沉积下来。当使用纯石墨电极时,产生多壁碳纳米管为主;如果在阳极上添加金属催化剂(如 Fe、Co、Ni),则可以形成更多的单壁碳纳米管。

电弧放电过程中,实验参数包括缓冲气体、电流、电压、催化剂、电极形态、碳源以及外场等<sup>[6]</sup>,这些参数对碳纳米管的成核和生长有着重要的影响,并被广泛用于调节等离子体参数和空间分布,从而控制碳纳米管的成核和生长。在这些参数中,缓冲气体可以调节等离子体密度、温度和化学反应中的环境,影响碳原子的聚合行为。电流和电压则直接影响电弧放电等离子体的能量状态,进而影响碳纳米管的