

碳纳米管及新型一维碳纳米功能材料

孙宝云 韩晓晨



近年来迅猛发展的纳米科技在化学、生物学、材料学、电子学等领域取得了一系列令人瞩目的成果。纳米材料的尺寸效应、表面效应、量子效应，

使其在磁、光、电、敏感等方面呈现出常规材料不具备的新奇性质，具有广阔的应用前景。碳纳米材料的研究也成为当前国际上最活跃的前沿领域之一，中国科学院已将碳纳米材料列为知识创新工程首批启动的重大项目之一。

“碳材料”一般会使人联想到常见的石墨、金刚石或无定型碳，实际上，碳的同素异形体远不止于此，具有新颖结构和物理、化学性质的富勒烯及碳纳米管也是碳的同素异形体。富勒烯是由碳的五元环和六元环组成的多面体结构，而完美碳纳米管的管壁是由碳的六元环组成的管状结构。碳多面体结构的内部若嵌入金属，还可形成内嵌金属富勒烯。如嵌入一个金属原子的单金属富勒烯以 $M @ C_{2n}$ 表示， M 表示金属原子、 C_{2n} 表示含有 $2n$ 个碳原子的碳笼，而符号 $@$ 表示 M 位于碳笼的内部。图 1 和图 2 分别是富勒烯和内嵌金属富勒烯的结构示意图，它们是具有完美零维结构的超分子化合物。富勒烯的发现刷新了人类对碳的原有认识，产生了新的化学分支及研究领域，美国科学家柯尔(R. F. Curl)、斯莫利(R. E. Smalley)和英国科学家克鲁托(H. W. Kroto)因此获得 1996 年诺贝尔化学奖。单层碳纳米管的发现和应用也被世界权威杂志 *Science* 评为 1997 年度人类十大科学发现之一。富勒烯和碳纳米管独特结构和物理化学性质的研究工作，已

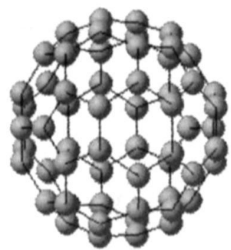


图 1 富勒烯 C_{60}

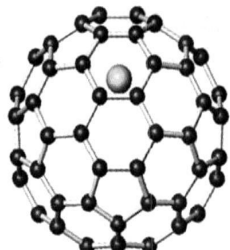


图 2 内嵌金属富勒烯 $M @ C_{28}$

对化学、物理学、材料科学产生了深远影响。

一、碳纳米管——前途光明的纳米材料

和零维的富勒烯、二维的石墨、三维的金刚石不同，碳纳米管具有一维结构特点，可以看成由石墨层卷曲闭合形成的管状结构(图 3)。沿不同点阵方向卷曲可形成不同类型的碳纳米管，如锯齿型(zig zag)或扶手型(arm chair)，具有金属或半导体性质。由单层石墨层形成的叫单壁碳纳米管，由双层石墨层形成的叫双壁碳纳米管，由多层石墨层形成的叫多壁碳纳米管。比较而言，单壁碳纳米管更易聚集成纳米管束(bundle)，而将单壁碳纳米管束分散形成独立存在的单根碳纳米管则是一大难题，即使加入表面活性剂外加超声分散，也只能得到很少的单根碳纳米管。

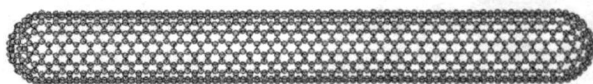


图 3 单壁碳纳米管

碳纳米管(尤其是单壁碳纳米管)壁具有完美的 sp^2 杂化结构和良好的机械特性。管的两端及管壁上的缺陷部分又为修饰碳纳米管提供了化学反应点，甚至可使同一根纳米管在锯齿型和扶手型之间转变而制作纳米二极管。特别是碳纳米管内的势能低，许多原子、分子等会在一定条件下与碳纳米管相互作用，从势能高的管外向势能低的管内运动，最终进入碳纳米管内部形成新的一维杂化材料。碳纳米管具有很多特殊性质和用途，如做纳米线、生物传感器、场发射、燃料电池的电极、储氢材料、原子力显微镜(AFM)的针尖等，具有强度大、密度低、韧性好等优良的机械性能。日本科学家以碳纳米管为像素已成功制成 4 英寸大小的可壁挂、能折叠、不怕摔的数字时代的电视。2006 年美国 Applied Nanotech 公司也表示，他们在 25 英寸碳纳米管电视的研制上有了新的突破。

三、碳纳米管新兴领域——

以碳纳米管为基础的一维功能材料

无论是单壁碳纳米管、双壁碳纳米管还是多壁碳纳米管，都具有中空的内部结构。碳纳米管的化学修饰随着研究的飞速发展也越来越多，然而利用

其内部中空结构修饰纳米管的研究还是较少。但由此形成的一维纳米材料却具有许多引人注目的特点,例如碳管管壁使其中空的内部环境与外部环境相隔绝,成为真正理想的纳米世界。碳管的纳米级空间足以容纳大量不同元素和化合物,还可在宏观外界不稳定的材料在碳管内部保持稳定。在这个纳米体系里,被纳米化的填充材料改变了原来的宏观物理性质,而且成为一维体系的填充材料会发生这种一维体系中特有的反应,产生不同于常规相的新相……因此以碳纳米管为基础的填充材料,许多方面(如机械、电子、生物、催化等)的性能均超过碳纳米管,具有良好的应用前景。

迄今为止,许多物质已被填充到碳管中,如金属钌(Ru)、铅(Pb)、钾(K)、锆(Zr)、铁(Fe)、银(Ag),无机物(卤化物、氧化物、水),有机物(二茂铁、富勒烯、金属富勒烯)以及气体(氢气、氧气、氮气或惰性气体)等,但受填充方法限制,种类还是比较少。目前的填充方法主要有气相蒸发法、溶液扩散法,超临界法也已成功用于碳管填充。气相蒸发法首先要求被填充物具有可实现的合适升华温度,而且被填充物要在这一温度下稳定存在。溶液法实际上分为两种,一种是将被填充物溶解在合适的溶剂中,另一种是使被填充物呈熔融状态——溶液表面张力的大小显然会直接影响被填充物向纳米管内部的扩散。

最早填充碳管的是碘化钾(KI),这是普通化学物质形成特殊一维结构的代表。碘化钾是一种常见化学试剂,其晶体结构多年来一直是教科书中立方晶体结构的典型实例。如果没有碳纳米管内部这种特殊的一维体系,可能很少有人再去研究它。但是就是这么普通的化学物质,其晶体结构却在碳管内发生了变化。梅耶(R. R. Meyer)等人将碘化钾填入碳管,使之形成两三个原子宽、几十微米长的一维晶体,与通常的KI晶体相比,点阵结构明显扭曲,同时配位数也相应变化(如除中心原子仍是6配位外,靠近管壁的原子则变成了5配位或4配位),这无疑是为适应纳米管的有限空间、与碳纳米管管壁发生相互作用而造成的。可以看出,纳米管的有限空间可使普通物质不普通、简单物质不简单。

填充效率低是制备这类一维材料面临的最主要问题,尤其是液相扩散法合成的填充材料,填充率最多只有30%。所以要想得到具有实用价值的一维材料,寻找合适方法、提高填充效率最为关键。迄今

为止,只有富勒烯的填充材料在一维材料中填充率较高,所以它也最有可能率先得以应用。

富勒烯填入碳纳米管形成的结构,类似于常见的豌豆荚(peapod),因此称为纳米豌豆荚。富勒烯的球形分子如豌豆一般位于碳纳米管豆荚的内部。李(J. Lee)等人研究表明,由于富勒烯分子与碳纳米管之间的相互作用和电子转移,碳管中含有富勒烯位置的带宽是可调的,而没有富勒烯位置的带宽则保持不变,于是富勒烯就将碳管分割成一个个量子点。由于富勒烯及内嵌金属富勒烯具有多种多样的几何结构和电子结构,对碳管的电子结构有不同的调节作用,所以可利用纳米豌豆荚结构构建所需的纳米器件。

碳纳米管犹如一个纳米模板,可以清楚地看到碳管内部填充的分子或原子,这样就能更为直观地了解其结构。北京大学顾镇南教授的研究小组将碘分子填入碳管,发现碘分子依管径的不同形成了碘分子单链或双链。化学研究所的王春儒研究员等人研究发现,由80个碳形成的椭球形 C_{80} 富勒烯在碳管中有两种状态:当碳管管径小时, C_{80} 以长轴平行于碳管壁,而在碳管管径大于椭球长轴时, C_{80} 的长轴则可垂直于碳管壁。利用碳纳米管这个纳米模板还可清楚观察到内嵌金属富勒烯中的金属原子及其运动行为。例如富勒烯在嵌入一个金属铈时,金属呈转动状态;而嵌入两个金属铈时,由于两个金属都呈正价态,这种快速转动因彼此间的斥力而停止。图4是碳纳米管中填充嵌入两个金属铈的富勒烯后形成的纳米豌豆荚示意图。

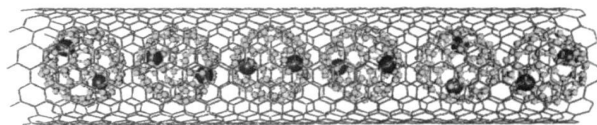


图4 纳米豌豆荚—— $(Eu_2@C_{92})@SWNTs$

一维超导体在一维纳米材料中无疑更具吸引力,而最可能成为一维超导体的是一维富勒烯负离子。众所周知,碱金属如钠(Na)、钾(K)、铷(Rb)、铯(Cs)等与富勒烯负离子结合可形成面心立方结构的超导体,这种超导体的临界温度较高(如 K_3C_{60} 的临界温度在常压下就可达33K)。而且碱金属与富勒烯负离子之间的比例决定着其超导性质,理论计算表明,其一维结构的超导性质甚至更为优异,因此众多科学家对其一维结构寄予厚望。可是与刚才提到的碳管中内嵌金属富勒烯形成的一维结构不同,

碱金属富勒烯中的金属位于碳笼外部(即金属与碳笼彼此独立),如果让其成为具有超导性质的一维材料,需要将它们按照一定比例和顺序填入碳管,这不是一件容易的事,因为控制富勒烯和碱金属的比例是填充材料能否保持甚至获得更好超导性质的关键。目前我们实验室已经成功完成这一工作,不仅按 1:1 比例创新性地向碳管中填入富勒烯和碱金属(图 5),而且还完成了 2:1 比例填充。目前高能物理研究所纳米生物效应实验室正在继续这方面的研究,以期找到新型一维功能材料。

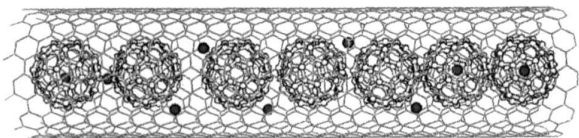


图 5 预期的一维超导材料—— $C_{60}@SWNTs$

碳纳米管一维材料受到越来越多科学家的关注。除有可能得到具有更高临界温度的超导体外,纳米管更犹如纳米反应器,可以发生宏观体系中不可能发生的反应。由于受到纳米管壁的限制,纳米管中会形成新型结构的反应产物。纳米管的填充材料还可能用于生物医学领域,例如将纳米药物填入碳管,再使碳管连接一定的靶向性分子,在达到需要治疗的病灶前,药物封闭在碳纳米管中,一旦到达病灶,药物就会在一定条件作用下释放出来,从而大大提高疗效。同理,碳纳米管的填充材料还可作为纳米催化剂,由于管壁的阻隔,一开始催化反应不会发生,但条件一旦成熟,填充的催化剂立刻释放出来激活反应,由于纳米尺度的作用,催化效率大大加强。用金属填充碳纳米管后去掉碳层还可得到导电性能良好的纳米导线。碳纳米管也是优良的氢气容器,由于自身重量轻、结构中空,碳纳米管储存的氢气密度甚至比液态或固态氢气的密度更高……

一维功能材料的实用化面临诸多技术挑战,其中碳纳米管的有序化是应用表征及纳米器件构建和测定等的重要条件。因此一维功能材料研究的另一个重点就是纳米材料的位相选择性生长和定向排列,这对衬底上纳米材料的发展与制备提出了迫切要求。实现碳纳米管的有序排列是完全可能的,中国科学院物理研究所就以 SiO_2/Si 为衬底,在电场作用下合成出定向排列的碳纳米管。

碳纳米管及其一维材料的研究是纳米材料领域的一个重要方向,正如著名科学家钱学森院士预言

的:“纳米左右和纳米以下的结构将是下一阶段科技发展的重点,会是一次技术革命,从而将是 21 世纪又一次产业革命。”

(孙宝云,北京市中国科学院高能物理研究所 100049;韩晓晨,辽宁省沈阳市东北大学理学院化学系 110004)

作者简介

孙宝云,1965 年生,内蒙古海拉尔市人。先后于吉林大学化学系、北京大学化学系分别获理学学士、硕士和博士学位。曾在日本学术振兴会(JSPS)、名古屋大学化学系、日本科学技术学会(JST)、德国莱布尼茨固态和材料研究所(Leibniz Institute for Solid State and Materials Research)从事研究工作。现为高能物理所研究员、博士生导师。研究领域为纳米材料化学,目前主要从事碳纳米材料的研究工作。



科苑快讯

全球变暖无关树木

此前一直认为,除了动物消化系统外,大气层中的甲烷主要来源于沼泽地和稻田中的细菌。去年 1 月 12 日《自然》杂志刊登了德国、荷兰和英国几位学者合作撰写的一篇文章,认为陆生植物也会排放温室气体甲烷。作者意外地在无甲烷槽实验中探测到叶子可以排放甲烷气体,紧接着一系列严格控制下的实验也证实许多植物种类都能排放甲烷,甚至经过伽马射线杀菌后的叶子仍能排放甲烷,说明甲烷来源于植物本身而非植物上的细菌。

在接到大量问询的电子邮件后,文章的其中一位作者——德国海德堡市马普学会核物理研究所的开普勒(Frank Keppler),接受记者采访并发表如下声明。第一,他们的研究并不意味着植树造林应该受到责难。树木吸收二氧化碳——这是最重要的温室气体,因此种植树木有益于改善生态环境。若考虑树木排放的甲烷,种树吸收二氧化碳的收益只会减少 1%~4%,可以完全忽略不计。第二,植物排放的甲烷总量的变化(包括那些可能让全球变暖的更严重变化)可能是砍伐森林等人类活动引起的。第三,要揭示植物中甲烷的释放量如何根据物种、温度、湿度、日照、环境和其他因素的变化(下转 40 页)