

连续碳纳米管线及其应用*

姜开利[†] 李群庆 范守善

(清华大学物理系 北京 100084)

(清华-富士康纳米科技研究中心 北京 100084)

摘要 如何将碳纳米管组装成宏观尺度的结构对于碳纳米管的宏观应用来说具有重要意义. 自从碳纳米管被发现以来,在合成大面积碳纳米管阵列方面已经取得很多的进展,并有望应用于场发射平板显示器. 然而,在如何将碳纳米管顺排起来连成连续的长线方面则鲜有进展. 这里介绍的是作者最近的新发现:当从一种作者称之为“超顺排”碳纳米管阵列中拔出一束碳纳米管时,碳纳米管以可自组织成一条连续的长线. 在这个过程中,“超顺排”碳纳米管阵列起的作用如同一个蚕茧,阵列中的碳纳米管则由范德瓦耳斯力首尾相连形成连续的纯碳纳米管线. 这种碳纳米管线平行排列起来构成的偏振片可以工作在紫外波段. 这种碳纳米管线还可以用作白炽灯的灯丝,仅需很小的功率就可以发出白炽光. 不仅如此,这种碳纳米管线经过高温处理后,强度和导电性都得到明显增强,这将使碳纳米管在宏观领域内得到更多的应用.

关键词 碳纳米管,碳纳米管线,白炽光,灯丝,偏振片

Continuous carbon nanotube yarns and their applications

JIANG Kai-Li[†] LI Qun-Qing FAN Shou-Shan

(Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Tsinghua-Foxconn Nanotechnology Research Center, Beijing 100084, China)

Abstract Assembling carbon nanotubes (CNTs) into macroscopic structures is of great importance to their applications. Since their discovery much progress has been made in vertically aligning CNT into arrays on substrates, which has found use in field emission display. However, little work has been done on their lateral alignment into continuous CNT yarns or ropes. Here we show a new finding that CNTs can be self-assembled into yarns simply by pulling from super-aligned CNT arrays. In this process the CNT array serves as a cocoon. The pure CNT yarn is made of well-aligned CNT segments that are end-to-end jointed by van der Waals' interaction. The CNT polarizer extending to the ultraviolet region was implemented by parallel aligning a large multitude of yarns. The yarns were also used as filaments of a light bulb, which emitted incandescent light with low power consumption. Moreover, the strength and the conductivity of the CNT yarns can be considerably enhanced by high temperature treatment, which may further lead to a variety of uses of the yarns at the macroscopic level.

Key words carbon nanotube, carbon nanotube yarn, incandescent, filament, polarizer

1 引言

自从1991年日本科学家饭岛澄男发现碳纳米管以来^[1],碳纳米管就以其完美的一维结构吸引了世界上众多科学家的关注. 关于碳纳米管的研究迅

速成为纳米科技领域的一个热点,并逐渐形成了制备方法研究、物理化学性质研究和应用研究等三大

* 国家自然科学基金(批准号:59772015)、国家重点基础研究发展计划(批准号:G1999064503)资助项目

2003-06-02 收到

[†] 通讯联系人. E-mail: jiangkl@mail. tsinghua. edu. cn

研究方向.随着研究的深入,人们发现碳纳米管有着优异的力学、热学和电学性质.按照 Smalley R E (1996年诺贝尔化学奖得主)的说法^[2],碳纳米管是人们所能制造出来的最强、最刚、最硬的分子(the strongest, stiffest, toughest molecule that can ever be produced),是最好的热和电的分子导体(the best possible molecular conductor of both heat and electricity).

由于碳纳米管有这么多优异的性质,其应用前景是非常广阔的,例如它可用来制作单电子晶体管、场效应晶体管、原子力显微镜针尖、场发射电子枪、气体传感器、纳米模板等.目前所演示的应用绝大多数是在微观尺度.如何在宏观尺度下应用碳纳米管优异的力学、热导以及电学等性质,这是摆在科学家们面前的一个有挑战性的问题.

面对这一挑战,一种途径就是直接生长出具有宏观长度的碳纳米管.中国科学院沈阳金属研究所成会明研究员小组与 MIT 的合作研究工作,中国科学院物理研究所解思深研究员小组的研究工作以及清华大学吴德海教授小组与 Rensselaer Polytechnic Institute 的合作研究工作都在这个方向上取得了很重要的进展^[3-5].然而,想生长出具有任意长度的碳纳米管是有困难的.

另一个解决方案可以是将碳纳米管连接起来构成连续的线或绳子.这是 Smalley 在参考文献[2]的前言中提出的几个重要研究方向之一,原文是 Can it be spun into continuous fibers?2000年,Vigolo 等人在 Science 上发表文章^[6],利用高分子溶液将分散好的单壁碳纳米管顺排连接起来形成连续的带子或线.在这里,将介绍我们去年10月份在 Nature 上发表的工作^[7].纯的碳纳米管线可以被连续地从超顺排的碳纳米管阵列中拉出来,如同蚕茧抽丝一般.将这种碳纳米管线平行排列起来可以构成工作在紫外区域的偏振片.还可以将这种碳纳米管线用作白炽灯的灯丝,只需很小的功率就可以发出白炽光.进一步,这种碳纳米管线经过高温处理后,强度和导电性都得到增强,这将使碳纳米管线在宏观领域内得到更多的应用.

2 连续碳纳米管线的制备

长期以来,我们研究小组一直致力于碳纳米管等一维材料的基础研究.我们的研究思路是:研究清楚生长机理,可控制生长出器件和应用所需要的一维纳米材料和结构.在这样的目标驱动之下,我们对

碳纳米管的生长机理进行了比较系统的研究,试图控制碳纳米管的生长方向、长度、直径以及生长速度等.在控制生长速度的研究中,我们发现当生长速度很快时,合成的碳纳米管阵列具有以下特点:阵列中碳纳米管表面干净,平行排列,在范德瓦耳斯力的作用下集聚成束[图1(a)(c)].我们把这种阵列称之为“超顺排”的碳纳米管阵列.

当我们试图从一个几百微米高的超顺排碳纳米管阵列[图1(a)]中拔出一束碳纳米管时,得到的不是一根阵列高度相同的碳纳米管束,而是一根连续的纯碳纳米管线[图1(d)(g)].这种线通常呈现为非常薄的带子,由很多平行排列的几百纳米直径的细丝构成[图1(b)].这些细丝由通过范德瓦耳斯力结合在一起的碳纳米管组成[图1(c)].线的宽度取决于其中的细丝数目.从原理上讲,线的宽度可以由用来拉丝的工具的端部尺寸决定.端部越尖,拉出的线越细.图1(d)显示的是从一个100 μm 高的碳纳米管阵列中拉出一根30cm长、200 μm 宽的线.从图1(e)中可以估算出,1 cm^2 的这种高度的阵列大约可以变成10m长的这种宽度的线.

并不是所有的阵列都可以用来拉出线,只有那种我们称为超顺排碳纳米管阵列才可以拉出线来.我们确信,正是这种“超顺排”碳管之间的范德瓦耳斯力才使得碳管能够连接起来形成线.基于以上分析,我们为拉线过程建了一个简单的模型[图1(f)].碳纳米管在范德瓦耳斯力的作用下头尾相接构成连续的长线.在这个过程中,“超顺排”碳纳米管阵列的作用如同一个蚕茧[图1(e)(g)].我们的实验数据表明,尽管范德瓦耳斯力是一个弱的相互作用,它仍能使碳纳米管线连续地拉出来.例如,拉出一根200 μm 宽的线需要0.1mN的力,而要拉断这根线则需要0.5mN的力(这些力与线的宽度有关,线越宽所需的力越大).在后面我们将会看到,尽管这些力相对来讲还是比较弱的,但经过适当的热处理,碳纳米管线的强度会得到明显的增强.

3 连续碳纳米管线的应用 紫外偏振片

以前的一些工作表明,一维的纳米管或纳米线对不同偏振方向的光有不同的吸收能力^[8,9].偏振方向垂直于纳米管或线的轴向的光不会被吸收,而偏振方向平行于纳米管或线的方向的光则被吸收掉.这样,当我们将碳纳米管沿一定的方向排列起来,就可以构成偏振片.从图1(b)可以看出,我们的

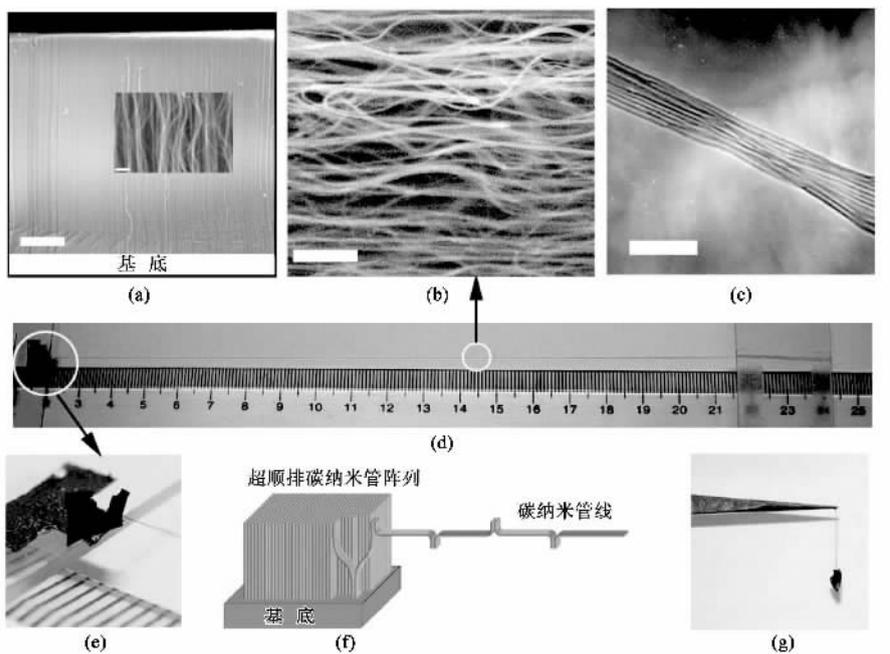


图1 碳纳米管线

(a)超顺排碳纳米管阵列 SEM 图像,标尺为 $100\mu\text{m}$,插图为放大像,标尺为 200nm (b)为图(d)中碳纳米管线的 SEM 图像,标尺为 500nm (c)为图(b)碳管线中一根细丝的 TEM 图像,标尺为 100nm (d)从一个碳管阵列中连续地拉出一根碳纳米管线并绕在一个载波片上,线的宽度为 $200\mu\text{m}$ (e)为图(d)中阵列的放大像,该阵列从硅基底上剥离下来并粘在一个胶带上 (f)一个简单的碳管拉丝模型 (g)硅衬底上的碳管阵列被拉出来的碳管线悬挂在空中,像蚕茧一样

纳米管线是由几乎平行排列的碳纳米管组成,所以我们只须将碳纳米管线平行排列起来,就可以做成偏振片.图2(a)显示的就是将碳纳米管线平行排列在一个玻璃片上构成的偏振片.当我们通过这个偏振片看一个偏振光源时,随着碳纳米管偏振片的旋转角度不同,透过的光强也发生强弱变化,碳纳米管偏振片的起偏方向与碳纳米管线的轴线方向垂直.

由于碳纳米管的直径只有 10nm ,我们预期这种碳纳米管偏振片可以工作在紫外区域.为了验证这个想法,我们用紫外共焦微区拉曼系统(Renishaw 1000)研究了偏振片在紫外区域的偏振特性.该系统采用 He-Cd 激光器,输出 325nm 波长的紫外偏振光.我们先在硅片表面粘两片 $200\mu\text{m}$ 厚的垫片,在两个垫片上面平行排列碳纳米管线[图2(b)].再将整个样品放在一个旋转平台上.仔细调节旋转平台的位置,使旋转平台的中心与显微光学系统的轴线重合.紫外光透过碳纳米管偏振片聚焦到硅片的表面,然后被反射回来再次经过偏振片,最后被 CCD 探测器收集.为了保证所收集到的光都是从硅表面反射回来的,我们在实验中用硅在 520cm^{-1} 处的拉曼峰最强作为聚焦最好的判据.图2(c)显示的

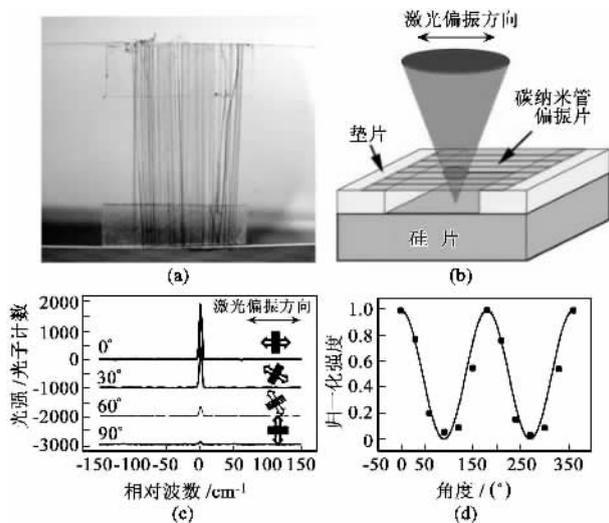


图2 碳纳米管偏振片

(a)将碳纳米管线平行地绕在一个 2.5cm 宽的玻璃载波片上构成一个偏振片 (b)测试碳管偏振片的偏振性能的示意图,碳管偏振片放在硅片上方 $200\mu\text{m}$ 处,紫外激光透过偏振片聚焦在硅片表面后被反射回来再次经过偏振片,然后被探测器收集 (c)不同夹角下收集到的激光零级谱,空心箭头表示偏振片的偏振方向,与碳管排列方向垂直,度数值表示激光偏振方向与偏振片起偏方向的夹角,横轴为相对于 325nm 的波数值,纵轴为光子计数 (d)归一化的透射光强 I/I_{max} 与夹角之间的关系,曲线表示马吕斯定律 $I = I_0 \cdot \cos^2\theta$,黑方块为实验数据,二者符合很好

是不同偏振角度下反射光的谱. 谱峰用高斯线形进行拟合得到峰位和强度值. 归一化的强度与偏振角度的关系画在图 2(d) 中. 这些实验数据同马吕斯定律 $I = I_0 \cdot \cos^2 \theta$ 符合得很好, 计算出来的偏振度是 $P = (I_{\max} - I_{\min}) / (I_{\max} + I_{\min}) = 0.92$. 这说明碳纳米管偏振片有可能成为紫外偏振晶体的很好的替代品.

4 连续碳纳米管的应用: 白炽灯丝

我们知道, 灯丝发光近似遵守黑体辐射定律. 根据黑体辐射定律, 物体温度越高, 其发光强度谱的最大值点越向短波长移动. 温度越高, 发出的可见光成分越多, 用于照明的效率越高, 因此灯丝应该选熔点尽量高的物质. 由于石墨是熔点最高的物质, 所以爱迪生最早发明电灯时, 灯丝就是将日本京都竹子的纤维炭化成碳纤维后绕制而成. 但由于碳纤维是由很多小的石墨片组成, 在高温时, 这些小石墨片能被蒸发出来, 因此这种灯丝的寿命都比较短, 最终被钨丝所替代. 碳纳米管具有类似石墨的结构, 因此熔点也是非常高. 由于每一根碳纳米管都可以看作一个共价键大分子, 其长度可达几百微米, 很容易推断其蒸汽压是非常低的, 在高温下不容易被蒸发出来. 因此, 用碳纳米管线做成灯丝可能有其优越性.

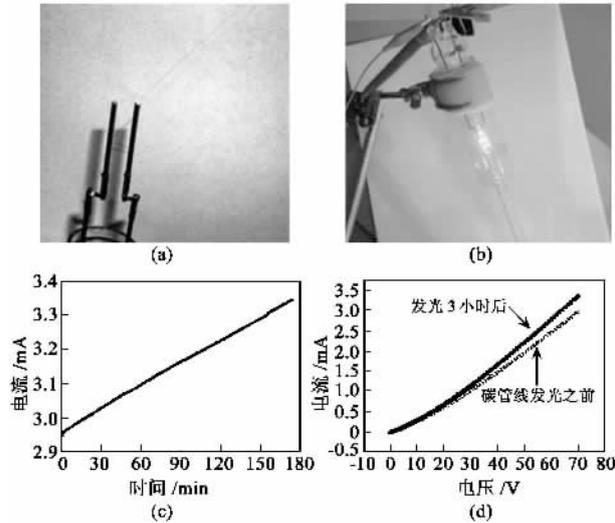


图 3 碳纳米管白炽灯丝

(a) 在两根钨电极之间绕碳纳米管线 (b) 碳纳米管线发出白炽光 (c) 在一根碳管线两端加上 70V 直流电压后电流随时间的变化规律 (d) 为图 (c) 中碳管线发光前和发光 3 小时后的电流-电压曲线

我们将碳纳米管线绕在两个相距约 1cm 的钨杆电极之间做成灯丝[图 3(a)]. 在碳纳米管线和

钨杆接触的地方涂一些银胶, 以降低接触电阻. 然后将灯丝放入真空系统中, 抽到 5×10^{-3} Pa. 碳纳米管灯丝在 38.8V 的直流电压下(电流约 10mA)持续发出白炽光 11 个小时[图 3(b)], 不但没有出现烧坏的现象, 反而发现在恒电压下电流却在不断地增长. 当我们将发光后的灯丝取出来, 发现它变得强度更高, 更有弹性.

为了仔细研究发光前后碳纳米管线的变化, 我们测量了碳纳米管灯丝在发光前后的 $I-V$ 曲线和抗拉强度. 我们发现, 经过发光过程中的高温处理, 线的强度和导电性都得到很大程度的改善. 用 Keithley 237 系统测量碳纳米管线的 $I-V$ 曲线, 图 3(d) 发光前的曲线显示的是一根未经热处理的线在真空中的 $I-V$ 曲线. 然后对该线加以固定电压进行热处理. 加 50V 电压 3 小时后再测 $I-V$ 曲线, 与原来的曲线没有变化. 当加 70V 电压时, 我们发现流经碳纳米管线的电流随时间持续地增长[图 3(c)]. 3 小时后, 电流已经增长了 13%, 这时去掉电压将线冷却到室温再测 $I-V$ 曲线[见图 3(d)]. 由 $I-V$ 曲线我们可以估算出, 经过 70V 处理过的线, 电导率增长了 13%. 同时我们也注意到, $I-V$ 曲线是非线性的, 这可能是由于真空中碳管散热慢, 导致测量过程中碳管升温而引起的. 我们还测量了热处理前后碳纳米管线的抗拉强度, 拉断该线的力由处理之前的 1 mN 升至热处理之后的 6.4 mN, 这表明经过热处理之后抗张强度至少提高了 6 倍. 导电性和抗张强度的增强意味着经过高温处理后碳纳米管线发生了某些结构上的变化. 我们相信在碳纳米管的连接处发生了焊接的效果, 因为这些连接处的电阻率高, 与此相应, 在通电流的过程中局部温度高.

5 进一步的工作

以上是我们在 Nature 上的文章的内容. 在此基础上, 我们利用现有的技术发展出控制碳纳米管线的工艺和装置. 图 4 演示了用超声电机连续地从碳管阵列中拉出碳纳米管线.

另一件延续的工作是测量出碳管发光的光谱及其偏振性, 这个工作发表在 Applied Physics Letter 上^[10], Nature 网站的 Physics Portal 在发表的当天也报道了这项工作.

6 结论

我们发展了一种可控生长超顺排碳纳米管阵列



图4 超声马达驱动下连续地从碳纳米管阵列中抽出线来

的方法 利用这种阵列可以很容易地制备纯的连续碳纳米管线 这种碳管线可以用来构建白炽灯丝、紫外偏振片等。可以想象 这种纯的碳纳米管线 尤其

是经过适当的热处理之后,可以织成各种各样用途的宏观物体,例如防电磁辐射材料、防弹衣等,以实现碳纳米管在宏观尺度的应用。

参 考 文 献

- [1] Iijima S, Ichihashi T. *Nature*, 1991, 354 56
- [2] Ed. Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Avouris P. *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications* Berlin Heidelberg: Springer-Verlag 2001
- [3] Cheng H M *et al.*. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, 289 602
- [4] Pan Z W *et al.* *Nature*, 1998, 394 631
- [5] Zhu H W *et al.* *Science*, 2002, 296 884
- [6] Vigolo B *et al.* *Science*, 2000, 290 1331
- [7] Jiang K L, Li Q Q, Fan S S. *Nature*, 2002, 419 801
- [8] Wang J F, Gudixsen M S, Duan X F *et al.* *Science*, 2001, 293 1455
- [9] Li Z M *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 87 1274011
- [10] Li P *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 82 1763

· 物理新闻与动态 ·

重元素揭示恒星的形成时间

天文学家认为,实际上所有比硼重的元素都是由恒星内部发生的核反应所产生的。当恒星在其寿命的末期发射爆炸时,这些元素被发射到太空中。但是在这个过程能够发生之前,大爆炸中产生的较轻的元素(如氢和氦)必须先聚结成恒星,而根据现有的理论,这一演化要经历7亿年的时间。这意味着,在古老的恒星和星系中,重元素的存在可告诉我们恒星是在什么时候开始形成的。

空间望远镜欧洲协作装置及欧洲南部天文台的 Wolfram Freudling 及其同事们使用哈勃望远镜对3个类星体所发出的光波进行了观察(见 Freudling W *et al.* *Astrophys. J. Lett.*, 2003, 587 167)。当这种光波在太空传播时,宇宙的膨胀使其波长增加,即所谓的“红移”效应。研究人员探测到了红外辐射,红移的范围在5.78到6.28之间,由此可推算,这种光波是这些类星体在大爆炸发生后只经过9亿年时发射的。

在这些类星体的红外谱中, Freudling 的小组发现了铁的特征吸收谱线。他们指出,如果在大爆炸发生后9亿年时就存在这种重元素,那么恒星必定在宇宙的生命还只有大约2亿年的时候就开始形成了。Freudling 说:“我们相信,我们所探测到的铁是在大爆炸后不久就形成的第一代恒星中生成的。”

Freudling 小组的发现得到了加州大学 Santa Cruz 分校的 Jason Prochaska 及其同事们所独立进行的研究工作的支持(见 Prochaska J *et al.* *Nature*, 2003, 423 57)。Prochaska 的小组利用在夏威夷的 Keck I 望远镜的 HIRES 光谱仪测量了一个红移为2.63的类星体中的25种元素的丰度。以前的这类研究只集中于少数较轻的元素。

美国的研究人员说,他们在这样年轻的类星体中发现像锌这样的重元素,这间接地表明,恒星可能在比天文学家所认为的时间更早就形成并开始合成元素。他们还发现,在这个类星体中的这25种元素的丰度与年轻得多的太阳系相似。这可能意味着在整个宇宙的历史中,元素的合成过程遵循着一个共同的途径。

(树华 编译自 Physics Web, 1 May 2003)

王恩哥研究员获得 2002—2003 年度华人物理学会亚洲成就奖

据6月23日美国华人物理学会物理奖评选委员会主席,美国加州大学 Cheuk - Yin Ng 教授宣布,中国科学院物理研究所王恩哥研究员获得2002—2003年度华人物理学会亚洲成就奖(Achievement in Asia Award(AAA) of the Overseas Chinese Physics Association),以表彰他在表面物理、非平衡态生长、以及纳米科学与技术的实验和理论方面所作出的贡献,特别是对他关于纳米钟的发现和表征工作,以及在亚单层外延生长中所提出的预测原子岛形状的反应限制集聚模型(RLA)的认可。

今年与王恩哥研究员同时获这一奖励的是台湾大学 Wei - Shu Hou 教授。