

文章编号: 1007-8827(2010)03-0168-07

环己烷浮游催化法制备超长碳纳米管阵列

杨州, 张强, 罗国华, 项荣, 蹇伟中, 王垚, 魏飞

(清华大学化工系 绿色反应工程与工艺北京市重点实验室, 北京 100084)

摘要: 采用非芳香烃类环己烷作为碳源, 通过浮游法实现了超长垂直碳纳米管(Carbon nanotube, CNT)阵列的生长。研究表明: 浮游催化过程中反应温度、催化剂前体补给速度、进料速度、生长气氛等因素对CNT阵列的生长影响显著。在直径为25 mm的石英反应器中, 反应温度、催化剂前体二茂铁的补给速度、碳源环己烷的补给速度、反应气氛分别控制在820℃、0.24 mg/min、0.12 mL/min、640 mL/min($H_2/Ar = 1:15$)的生长窗口内, 实现了CNT阵列的快速协同生长。在单因素考察的基础上, 通过对宏观参数的调变, 可以制备出长度达5.0 mm的CNT阵列。所获得的CNT取向一致, 长径比大于 10^5 , 纯度达到96.7%。

关键词: 碳纳米管阵列; 环己烷; 浮游催化; 二茂铁

中图分类号: TB 383 **文献标识码:** A

1 前言

碳纳米管(Carbon nanotube, CNT)是一种重要的新型炭材料。根据CNT聚集状态可以分为聚团状CNTs和阵列状CNTs。在聚团状CNTs中, CNTs相互缠绕在一起, 不易实现单分散。而阵列状CNTs, 尤其是垂直基板取向的CNT阵列, 其长径比大, 曲折程度小, 具有显著的一维材料的纳米特性^[1]。CNT阵列具有很广阔的应用前景, 可以直接作为场发射器件、超强纤维、纳米刷、发热体、灯丝等功能器件; 通过剪切破坏阵列取向, 易分散形成絮状碳纳米管^[2], 可用于制备碳纳米管纸、薄膜; 将其进一步单分散后应用于导电、导热、增强复合材料等, 均呈现出比聚团状CNTs更为优异的性能^[1]。

自从1996年CNT孔道辅助生长首次报道以后^[3], 其合成一直受到高度关注。最初, CNT阵列一般是通过平板上催化剂薄膜退火, 然后利用化学气相沉积实现其生长^[3-5], 该过程对催化剂的均匀度和生长工艺要求较高。之后, 人们发展了浮游催化过程, 即采用金属有机化合物作为催化剂前体, 苯或二甲苯作为碳源, 在基板表面生长定向多壁CNT阵列^[6-12]。该过程设备简单、原料廉价, 在CNT阵列的可控制备上具有一定优势。但是, 大部分浮游催化过程采用芳香族化合物作为碳源, 而芳香族化合物都具有较大的毒性。研究发现, 很多烃类都是生

长碳纳米管阵列的优异碳源^[7]。如果采用非芳香族化合物, 如环己烷作为碳源, 可以减小原料对人的伤害。为了实现高质量CNTs的可控制备, 笔者课题组对浮游法制备CNT阵列做了详细的参数考察, 加深了对该过程特性的理解。

本研究采用非芳香族化合物环己烷作为碳源, 通过考察各宏观因素, 诸如生长温度、催化剂前体补给速度、进料速度、生长气氛对CNT阵列生长的影响, 并制备了超长CNT阵列。

2 实验

采用一内径为25 mm, 长度为1200 mm的石英管作为反应器。分析纯二茂铁作为催化剂前体并溶解在碳源环己烷中, 通过注射泵注入反应器。取石英片置于反应器中, 在氩气气氛中升温至反应温度。以 Ar 600 mL/min、 H_2 40 mL/min的流量通入载气, 以一定速度通入溶有二茂铁的环己烷溶液。反应一定时间后停止进料, 待反应装置冷却, 取出产品。用JSM 7401F扫描电镜以及JEM 2010透射电镜对阵列形貌和结构进行表征。用TGA Q500对阵列进行热重分析。

3 结果与讨论

浮游催化过程制备CNT阵列是一气固多相催

收稿日期: 2007-07-01; 修回日期: 2009-05-29

基金项目: 自然科学基金(20736004, 20736007), 国家重大基础研究“纳米科技”计划(2006CB932702)。

通讯作者: 罗国华, 副教授。E-mail: luoguo@fotu.org

作者简介: 杨州(1986-), 男, 湖北仙桃人, 硕士, 主要从事碳纳米管阵列制备研究。E-mail: yangzhou02@mails.tsinghua.edu.cn

化反应,操作条件对阵列生长的影响很大。单根CNT的生长在纳米尺度上发生,而阵列的生长则需通过一些宏观参数的控制来实现^[3-12]。为了解该过程,采用单因素调变考察该过程的特性,探讨了各因素对CNT阵列生长的影响,进而制备出超长CNT阵列。

3.1 生长温度

生长温度对阵列的生长影响显著^[12-16]。控制二茂铁/环己烷溶液浓度 20 g/L,进料速度 0.08 mL/min, Ar: 600 mL/min、H₂: 30 mL/min, 生长时间 1.0 h, 考察生长温度对阵列生长的影响。

图1为不同生长温度下CNT阵列的高度变化曲线。可以看出,反应温度为710℃时,CNT阵列的高度仅为60 μm。随着温度升高,催化剂的活性提高,阵列高度也逐渐变大。当反应温度升至820℃,阵列高度达到2000 μm。温度进一步升高,催化剂烧结增多导致活性降低,且烃类存在热裂解甚至形成热解炭,使得阵列的生长速率下降。

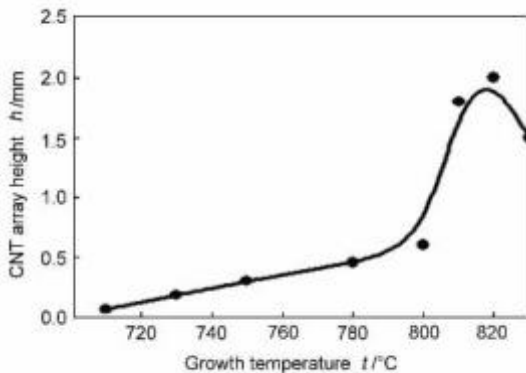


图1 生长温度对CNT阵列高度的影响

Fig. 1 Effect of growth temperature on the CNT array height

浮游催化制备CNT阵列是一个催化剂裂解形核、碳源扩散吸附、表面反应以及碳扩散等多步耦合的过程^[6,9-13]。若该过程中CNT阵列在1.0 h内的生长基本呈现线性,则由此可获得阵列的平均生长速度。根据阿累尼乌斯公式,进而获得该过程的表观活化能。从图2可以看出,碳纳米管阵列生长速度的对数与温度的倒数呈现线性关系,且线性程度较好,拟合得到该过程的表观活化能为335.9 kJ/mol。对于阵列生长,Liu等^[17]以乙炔为碳源,通过分层变温生长技术,确定热CVD过程的活化能为159 kJ/mol;并认为该活化能的贡献并非表面扩散,而是乙炔在铁催化剂表面发生非均相催化反应。Kim等^[18]总结已经报道的几组阵列生长的

活化能数据,基本在126 kJ/mol,这和碳在 γ -Fe颗粒中的扩散能147 kJ/mol很接近。而以环己烷作为碳源的浮游催化过程,其活化能比前两者都高。在该过程中,CNT的生长伴随着应力的协同生长^[19]——生长初期需要形成顶部的网状结构,然后垂直生长和弯曲生长的两种CNTs相互作用,维持其同步生长。所以,对于单根CNT的生长,不仅存在碳的扩散、表面反应等过程,还存在CNT之间的相互作用。这种复杂的生长行为导致阵列的生长往往不是某个单一步骤控制,而是多个步骤之间的强烈耦合。由此可以认为,这里所拟合得到的表观活化能是一个宏观表象,为多因素耦合的结果。虽其反映的物理意义并不非常明确,但其呈现的实验结果是碳纳米管的生长速度对温度较为敏感。

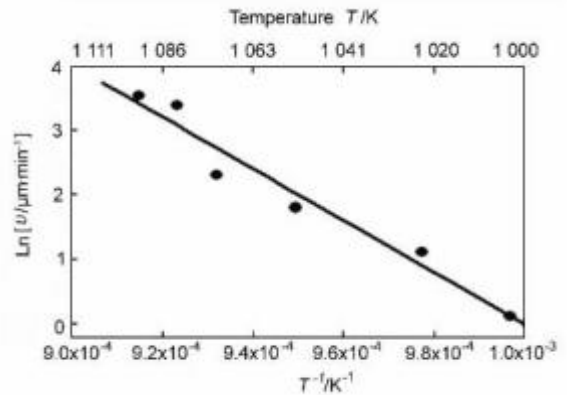


图2 环己烷作为碳源通过浮游催化过程生长CNT阵列的活化能
Fig. 2 Activation energy for CNT array grown via floating catalyst process using cyclohexane as carbon source

图3是不同生长温度下CNT的TEM照片及其CNT管径统计,可以看出,700℃(图3c)和800℃(图3f)下管径平均值分别为24 nm和31 nm。可以认为,在浮游催化过程中,催化剂前体二茂铁在气相中裂解形成的Fe原子,经过碰撞聚并后形成铁催化剂颗粒。催化剂颗粒沉积到基板上,会进一步发生Fe颗粒烧结。反应温度越高,烧结越容易发生,更容易形成大粒径的催化剂颗粒,进而生长出大直径的CNT。因此,生长温度越高,CNT的平均管径越大。

3.2 催化剂前体补给速度

催化剂的补给是实现阵列持续稳定生长的关键因素。控制CNT阵列的生长温度820℃,二茂铁/环己烷混合溶液的进料速度0.08 mL/min, Ar: 600 mL/min、H₂: 30 mL/min,生长时间1.0 h。改变二茂铁溶液的浓度,考察催化剂的补给速度对阵列

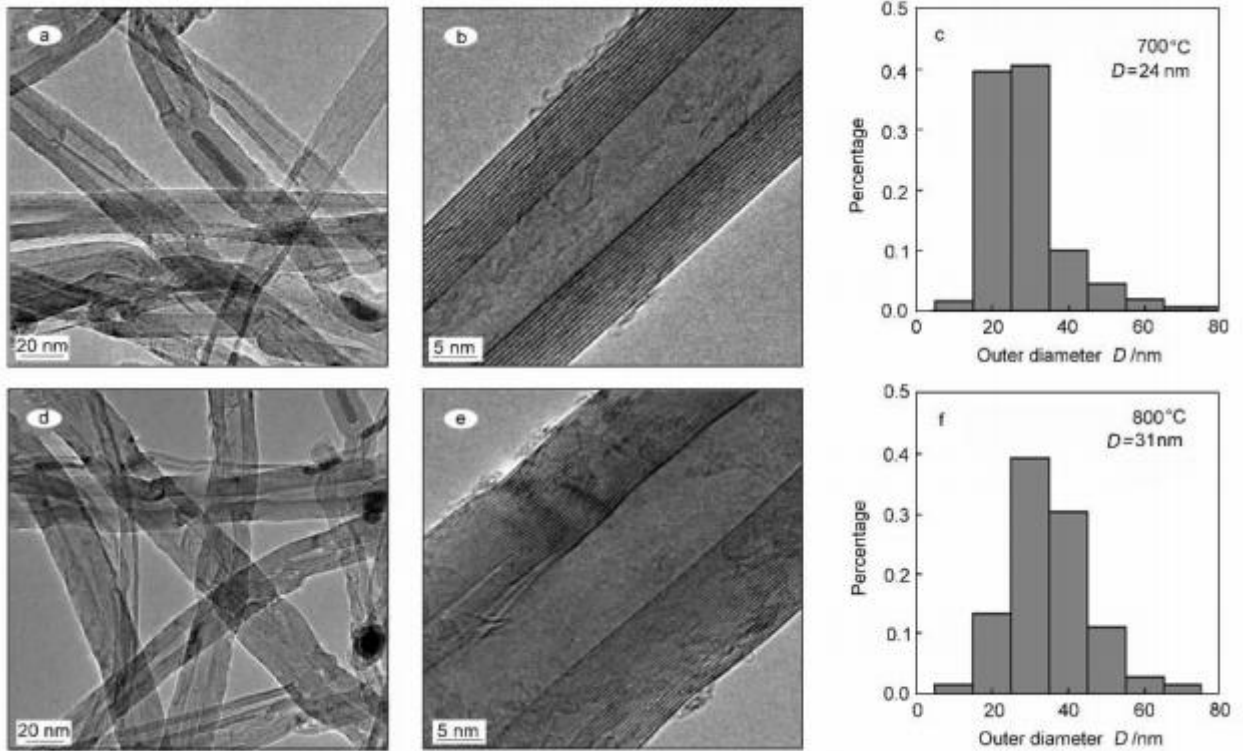


图3 不同温度下CNT的TEM照片及其管径统计:(a-c) 700 °C;(d-f) 800 °C

Fig. 3 TEM images and outer diameter distributions of CNT arrays at different temperature: (a-c) 700 °C; (d-f) 800 °C

生长的影响。

从图4可以看出:当进料中二茂铁浓度为5 g/L,阵列高度相对较小;随着二茂铁溶液浓度增大,CNT阵列高度增加。当二茂铁溶液浓度为20 g/L时,CNT阵列高度最大,达到2.0 mm。催化剂的量进一步增加,CNT阵列高度反而下降。表明该体系存在一个最佳的催化剂供给速度。在CNT的生长过程中,催化剂粒径需控制在一定的尺寸才能保证高的催化活性。此外,由于毛细作用,铁催化剂被吸入CNT管腔,会造成催化剂的流失^[20-21]。因此,在浮游催化生长CNT的过程中,需要不断补充催化剂。若催化剂补给速度较慢,催化剂不能得到及时有效地补给,会造成CNT生长速度缓慢;若催化剂补给速度过快,催化剂颗粒容易发生聚并形成较大粒径的颗粒,从而其溶解碳的能力下降,同样导致碳析出速度变缓。同时,CNT管径与催化剂粒径正相关导致生长同样高度的CNT需要消耗更多的碳源,总体表现出阵列生长速度变缓。因此,在CNT生长过程中,维持合适的催化剂补给速度才能保证CNT阵列的持续快速生长。

3.3 进料速度

上述实验确定了本体系的生长温度和催化剂的

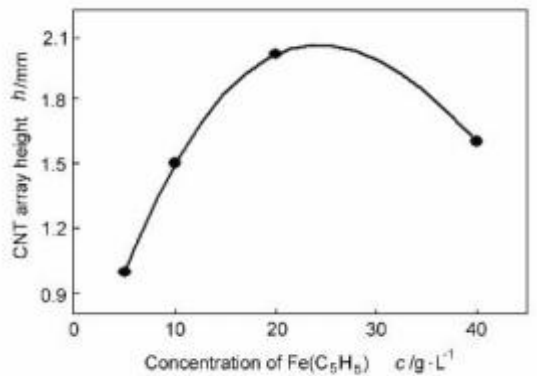


图4 二茂铁补给速度对CNT阵列高度的影响

Fig. 4 Effect of the concentration of ferrocene on the CNT array height

浓度。实际的反应器操作需要在一定的进料速度下进行。采用20 g/L二茂铁/环己烷溶液作为CNT阵列的原料,保持其他因素不变,仅改变原料液的进料速度,考察其对阵列生长高度的影响。

从图5可以看出,随着二茂铁溶液进料速度的变化,阵列高度先增大后减小,在0.12 mL/min的进料速度下出现最大值2.2 mm。进料速度小于0.08 mL/min,由于碳源、催化剂浓度较低,不易在一

个较大平板上获得合适的初始碳纳米管密度,加之碳源供应有限,以使 CNT 阵列生长缓慢^[19];当进料速度超过0.20 mL/min时,主体气相中催化剂浓度较高,易造成大量的碳源热裂解,而用于阵列生长的有效碳源比例反而降低,导致 CNT 阵列生长速度下降。

碳源的给料速度不仅影响 CNT 的长度,其管径

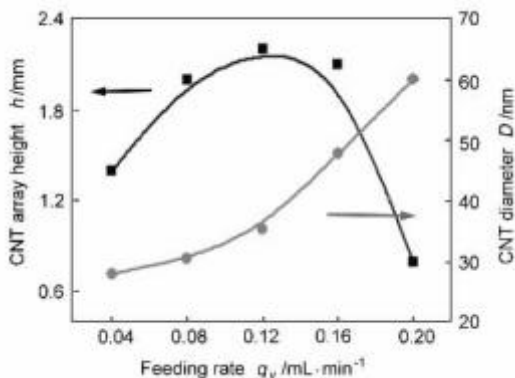


图5 进料速度对 CNT 阵列高度和碳纳米管平均管径的影响

Fig. 5 Effect of feeding rate on the CNT array height and mean diameter of CNTs

和形貌也存在显著差别。进料速度为 0.04 mL/min 时, CNT 的平均直径仅有 28 nm; 进料速度增加为 0.20 mL/min, CNT 的平均直径高达 60 nm。一般认为, 碳纳米管的直径和催化剂的粒径呈现正相关。进料速度的增加体现在催化剂的空速和碳源的空速同时增加。由于载气量不变, 所以反应器内的催化剂和碳源浓度也相应增加。催化剂浓度增加, 二茂铁分解形成的铁更容易发生碰撞而聚并成较大粒径的颗粒。这样生长获得的碳纳米管直径也会相应的增大。图 6 给出了两种不同进料速度下得到的碳纳米管阵列的 SEM 照片。从图 6 可以看出, 当进料速度为 0.08 mL/min 时, 管径平均值为 30 nm, 管壁较为清洁; 当进料速度增加到 0.16 mL/min 时, 管径平均值为 48 nm, 管壁表面存在着大量的铁颗粒。说明进料速度过大, 不仅碳纳米管管径变大, 同时也有多余的催化剂吸附在管壁上。值得注意的是, 比较以二甲苯为碳源获得的碳纳米管阵列^[8,10-11], 本实验使用环己烷为碳源获得的碳纳米管管径分布较窄。因此, 对于环己烷作为碳源的体系, 进料速度控制在 0.08 mL/min ~ 0.12 mL/min 比较有利于获得高纯度的碳纳米管阵列。

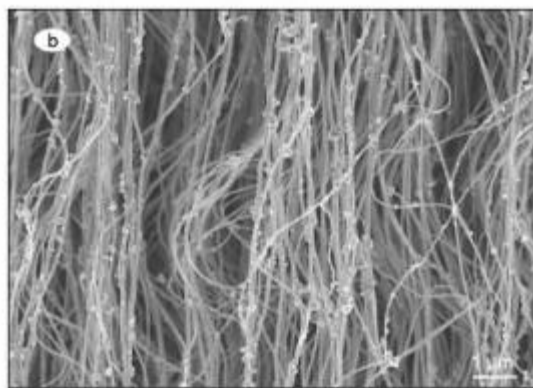
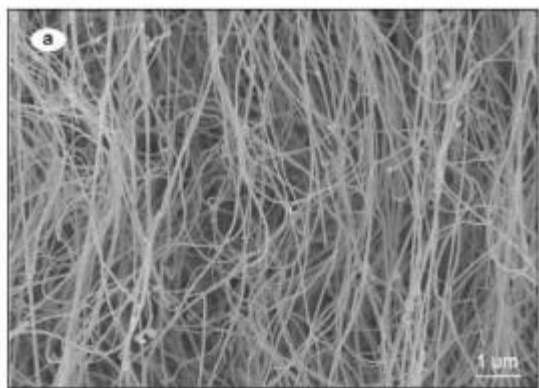


图6 不同进料速度下的 CNT 阵列形貌的 SEM 照片:(a) 0.08 mL/min; (b) 0.16 mL/min

Fig. 6 SEM images of CNT array at different feeding rate (a) 0.08 mL/min; and (b) 0.16 mL/min

3.4 反应气氛

反应气氛也影响 CNT 阵列的生长。控制 CNT 阵列的生长温度为 820 °C, 二茂铁/环己烷溶液浓度为 20 g/L, 进料速度 0.08 mL/min, Ar 600 mL/min, 生长时间为 1.0 h, 改变氢气流量考察阵列生长情况。

从图 7 可以看出, 随着氢气流量的升高, 阵列的高度先增大后变小。当氢气流量控制在 40 mL/min, CNT 阵列的高度出现最大值。这是由于在 CNT 阵列生长过程中, 催化剂表面发生脱氢反

应, 碳浓度不断地涨落驱动着碳纳米管的持续生长^[22]。氢气流量过低易造成积碳为主导, 催化剂易失活; 过高流量的氢气则会促进催化剂烧结。适量的氢气存在对于维持阵列的持续生长是有利的, 这与使用大部分浮游法需采用氢气作为载气的报道是一致的^[6,8-15]。

3.5 超长 CNT 阵列的制备

在单因素考察的基础上, 通过对宏观参数的调变, 经 2.5 h 连续生长获得长度达到 5.0 mm 的超长 CNT 阵列(图 8 a)。与前述优化生长 1.0 h 的条件

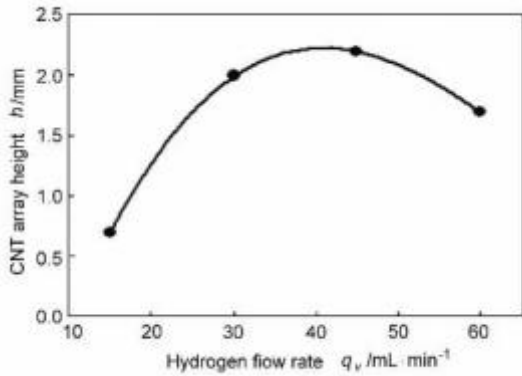


图7 氢气流量对CNT阵列高度的影响

Fig. 7 Effect of hydrogen flow rate on the CNT array height

对比,这一超长制备过程中基本保持了匀速生长(2.0 mm/h)。从图8(b-c)中可以看出,CNT呈现较好的取向,长径比大于 10^5 。从图8(d-e)可知CNT的结构特征。所获超长碳纳米管的直径主要分布在20 nm ~ 40 nm,且具有较好的石墨层结构。TGA的结果如图9所示,说明CNT阵列中碳的质量分数达到96.7%(TGA残余物为 Fe_2O_3 ,经折算样品中铁的质量分数为3.3%)。因此,该方法所获得的原生超长CNT阵列是一种高纯度、高质量的CNTs。其有望经过高温纯化,进一步去除管腔中的金属催化剂^[23-24],获得高纯多壁CNT阵列。

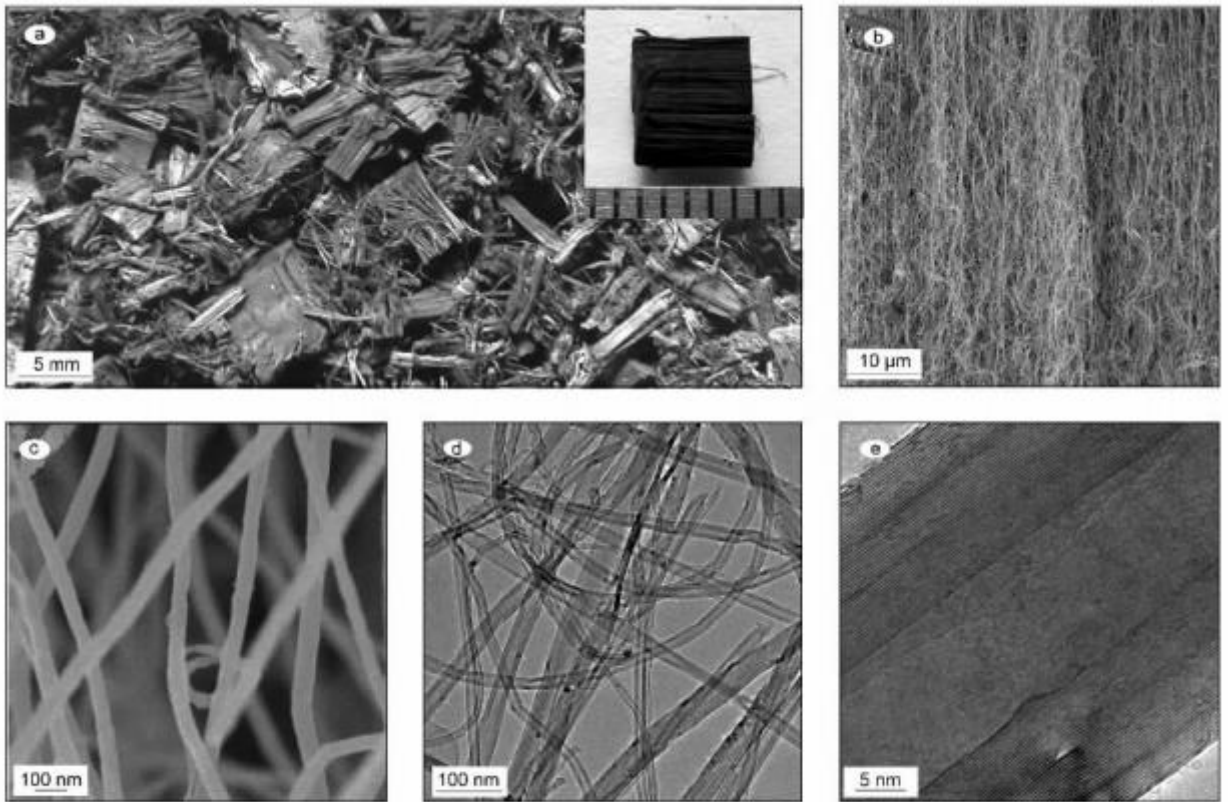


图8 5.0 mm CNT阵列:(a) 宏观照片;(b-c) SEM照片;(d-e) TEM照片

Fig. 8 CNT arrays with a length of 5.0 mm: (a) Macroscopic images; (b-c) SEM images; and (d-e) TEM images

4 结论

CNT阵列的生长是一个多因素控制的复杂过程。对于环己烷体系,其合适的生长温度在780 °C ~ 820 °C之间,生长活化能为335.9 kJ/mol。催化剂前体补给速度高于20 g/L时,催化剂颗粒聚并程度太高;补给速度过低,不能够弥补催化剂的流失。碳

源补给速度高于0.12 mL/L时,碳源分压过高,易造成热裂解严重;补给速度过低,不利于碳源的有效补充。选择催化剂前体、碳源的补给速度、反应气氛分别为0.24 mg/min、0.12 mL/min、 $H_2/Ar = 1:15$ 较适宜,容易实现阵列的快速协同生长。通过条件的探索,制备出了长度达5.0 mm的CNT阵列,其CNT取向性好,纯度达到96.7%。这个过程提供的基本

规律,对于其他碳源可控制备 CNT 阵列也有借鉴意义,同时也为阵列的工程放大提供了基础数据。

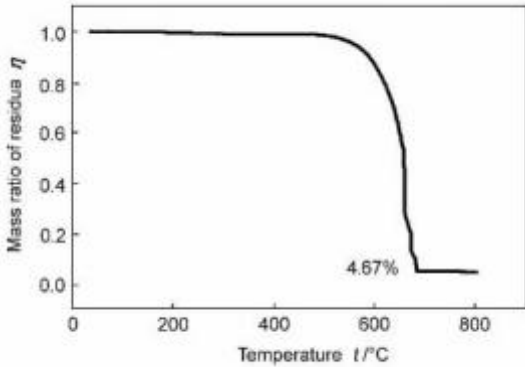


图9 5.0 mm CNT 阵列的 TGA 分析

Fig. 9 TGA analysis of the CNT array with a length of 5.0 mm

参考文献

- [1] 魏飞, 张强, 蒋伟中, 等. 碳纳米管阵列研究进展[J]. 新型炭材料, 2007, 22(3): 271-282.
(WEI Fei, ZHANG Qiang, QIAN Wei-zhong, et al. Progress on aligned carbon nanotube array[J]. New Carbon Materials, 2007, 22(3): 271-282.)
- [2] Zhang Q, Xu G H, Huang J Q, et al. Fluffy carbon nanotubes produced by shearing vertically aligned carbon nanotube arrays[J]. Carbon, 2009, 47(2): 538-541.
- [3] Li W Z, Xie S S, Qian L X, et al. Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes[J]. Science, 1996, 274(5293): 1701-1703.
- [4] Ren Z F, Huang Z P, Xu J W, et al. Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass[J]. Science, 1998, 282(5391): 1105-1107.
- [5] Fan S S, Chapline M G, Franklin N R, et al. Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties[J]. Science, 1999, 283(5401): 512-514.
- [6] Andrews R, Jacques D, Rao A M, et al. Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization[J]. Chemical Physics Letters, 1999, 303(5-6): 467-474.
- [7] 王茂章, 李峰, 杨全红, 等. 由不同碳源合成及制备纳米碳管的进展[J]. 新型炭材料, 2003, 18(4): 250-264.
(WANG Mao-zhang, LI Feng, YANG Quan-hong, et al. Advances in synthesizing and preparing carbon nanotubes from different carbon sources[J]. New Carbon Materials, 2003, 18(4): 250-264.)
- [8] Zhang X F, Cao A Y, Wei B Q, et al. Rapid growth of well-aligned carbon nanotube arrays[J]. Chemical Physics Letters, 2002, 362(3-4): 285-290.
- [9] CAO Z L, WANG J N, DING D Y, et al. Fast growth of well-aligned carbon nanotubes by chemical vapor deposition on plain glass[J]. New Carbon Materials, 2003, 18(1): 48-52.
(曹宗良, 王健农, 丁冬雁等. 化学气相沉积法快速生长定向
- [10] Singh C, Shaffer M S, Windle A H. Production of controlled architectures of aligned carbon nanotubes by an injection chemical vapour deposition method[J]. Carbon, 2003, 41(2): 359-368.
- [11] He Q, Lin Q, Yao L Z, et al. Effect of growth parameters on morphology of vertically aligned carbon nanotubes[J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 2007, 20(2): 207-212.
- [12] Huang J Q, Zhang Q, Wei F, et al. Liquefied petroleum gas containing sulfur as the carbon source for carbon nanotube forests[J]. Carbon, 2008, 45(2): 291-296.
- [13] Zhang Q, Huang J Q, Zhao M Q, et al. Radial growth of vertically aligned carbon nanotube arrays from ethylene on ceramic spheres[J]. Carbon, 2008, 46(8): 1152-1158.
- [14] Li X S, Ci L J, Kar S, et al. Densified aligned carbon nanotube films via vapor phase infiltration of carbon[J]. Carbon, 2007, 45(4): 847-851.
- [15] Yang Z, Chen X, Nie H, et al. Direct synthesis of ultralong carbon nanotube bundles by spray pyrolysis and investigation of growth mechanism[J]. Nanotechnology, 2008, 19(8): 085606.
- [16] Zhang Q, Huang J Q, Wei F, et al. Large scale production of carbon nanotube arrays on the sphere surface from liquefied petroleum gas at low cost[J]. Chinese Science Bulletin, 2007, 52(21): 2896-2902.
- [17] Liu K, Jiang K L, Chen F, et al. A growth mark method for studying growth mechanism[J]. Carbon, 2005, 43(14): 2850-2856.
- [18] Kim K E, Kim K J, Jung W S, et al. Investigation on the temperature-dependent growth rate of carbon nanotubes using chemical vapor deposition of ferrocene and acetylene[J]. Chemical Physics Letters, 2005, 401(4-6): 459-464.
- [19] Zhang Q, Zhou W P, Qian W Z, et al. Synchronous growth of vertically aligned carbon nanotube forest with pristine stress in the heterogeneous catalysis process[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(40): 14638-14643.
- [20] Xiang R, Luo G H, Qian W Z, et al. Encapsulation, compensation, and substitution of catalyst particles during continuous growth of carbon nanotubes[J]. Advanced Materials, 2007, 19(17): 2360-2363.
- [21] Du G X, Zhao J H, Song J L, et al. Tracing carbon nanotube evolution from immature tubules[J]. Chemical Physics Letters, 2009, 468(1-3): 57-63.
- [22] Jiang K L, Feng C, Liu K, et al. A vapor-liquid-solid model for chemical vapor deposition growth of carbon nanotubes[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2007, 7(4-5): 1494-1504.
- [23] Huang W, Wang Y, Luo G H, et al. 99.9% Purity multi-walled carbon nanotubes by vacuum high-temperature annealing[J]. Carbon, 2003, 41(13): 2585-2590.
- [24] Hou P X, Liu C, Cheng H M. Purification of carbon nanotubes[J]. Carbon, 2008, 46(15): 2003-2025.

Growth of super long vertically aligned carbon nanotube arrays from cyclohexane via floating catalyst method

YANG Zhou, ZHANG Qiang, LUO Guo-hua, XIANG Rong,
QIAN Wei-Zhong, WANG Yao, WEI Fei

(Beijing Key Laboratory of Green Reaction Engineering and Technology, Department of Chemical Engineering,
Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Vertically aligned carbon nanotube (VACNT) arrays were obtained using the floating catalyst method with cyclohexane as a carbon source. Results indicated that various factors, such as growth temperature, ferrocene feed rate, feed rate of the solution (ferrocene dissolved in cyclohexane), and composition of carrier gases, had a great effect on the VACNT array growth. A maximum growth rate of the VACNT array was obtained in a quartz tubular reactor with a diameter of 25 mm when the growth temperature was 820 °C, ferrocene feed rate 0.24 mg/min, feed rate of the solution 0.12 mL/min, and the flow rate of the H₂/Ar (1:15) carrier gas 640 mL/min. A VACNT array with a height of 5.0 mm was obtained with a large aspect ratio (>10⁵) and a high purity (96.7%).

Keywords: Vertically aligned carbon nanotube array; Cyclohexane; Floating catalyst process; Ferrocene

Foundation item: Natural Science Foundation of China (20736004, 20736007), China National Program (2006CB932702).

Corresponding authors: LUO Guo-hua, E-mail: luoguoh@flotu.org

Author introduction: YANG Zhou (1986 -), male, Master, engaged in the study of carbon nanotubes.

E-mail: yangzhou02@mails.tsinghua.edu.cn

来稿要求

1. 来稿(中英文稿均可)采用 E-mail(tcl@sxicc.ac.cn)投稿。

2. 论文字数一般不超过 6000 字,简报字数不超过 3000 字,综述为 8000 字左右。稿中的外文字母与符号须分清大、小写,正、斜体,上下角标文字符号应明显区别其高低位置。文中尽量不要使用超级链接。插图务求线条光洁、比例适中,照片务必清晰。插图中标注、标尺等最好与插图分离,不要合并。

3. 稿件的标题,作者姓名(所在单位、城市、邮编)、摘要、关键词、图表题、图表注、第一作者简历(姓名、出生年、性别、籍贯、民族、学位、职称、从事的主要工作以及电子邮件地址和联系电话等)一律用中英文表示。

4. 中英文摘要应按照文摘四要素(目的、方法、结果、结论)进行书写。中文摘要不少于 250 个汉字,英文摘要约为 1000 个~1500 个字符。

5. 参考文献著录格式采用顺序编码制。其中“非英文参考文献”应附相应的“英文译文”,非公开的出版物请勿引用。

6. 对于基金等资助的研究项目,请用中英文注明省部级以上基金名称和项目编号。

7. 来稿需附本单位推荐信,并说明文稿有无保密问题。请勿一稿两投。刊出文稿将提供给有关文摘检索刊物及光盘出版编辑部,不另付作者稿酬,如作者不同意提供,请在投稿时声明,否则视为同意。

联系方式:

通讯地址: 太原市桃园南路 27 号 中国科学院山西煤炭化学研究所《新型炭材料》编辑部 030001

联系电话: 0351-2025254

E-mail: tcl@sxicc.ac.cn