第 21 卷 第 4 期
2009 年 4 月

化 学 进 展
PROGRESS IN CHEMISTRY

Vol. 21 No. 4
Apr., 2009

螺旋状碳纳米管*

黄佳琦 张 强 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 螺旋状碳纳米管(coiled carbon nanotubes, CCNTs)是一种弯曲环绕,形成螺线状结构的碳纳米管。其螺旋形态特有的手性、螺旋状,以及非线性力学响应等性质,使其在微纳器件、复合材料等领域具有应用前景,逐渐成为人们关注的热点方向。本文从制备、形成机理、结构调变以及应用几个方面详细阐述了CCNTs的研究进展。

关键词 螺旋碳纳米管 制备 生长机理 应用
中图分类号: O613.71; TB383 **文献标识码**: A **文章编号**: 1005-281X(2009)04-0637-07

Coiled Carbon Nanotubes

*Huang Jiaqi Zhang Qiang Wei Fei***
(Beijing Key Laboratory of Green Reaction Engineering and Technology, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract Coiled carbon nanotubes (CCNTs) are CNTs with spiral structure. The CCNTs possess unique properties of helix, chirality and nonlinear mechanical behavior. It attracts great interests in the synthesis, growth mechanisms and application developments. The CCNTs is commonly synthesized by catalyst-supported chemical vapor deposition (CVD) and floating catalyst CVD. The selective production of CCNTs has been achieved. Based on the analysis of the formation mechanism of CCNTs, the prospects on structure modulation of CCNTs are investigated. The challenges in this field include delicate control of parameters in structure, the synthesis of CCNTs in ring, double helix and the selective production of CCNTs with chirality. Due to the unique properties, some CCNTs have potential applications in nano-electromechanical devices, composite reinforcements, etc. The applications based on single CCNT, CCNTs array and macroscopic quantity of CCNTs are briefly outlined as well.

Key words coiled carbon nanotubes; synthesis; growth mechanisms; applications

Contents

1 Introduction
2 CCNTs synthesis
2.1 Chemical vapor deposition with supported catalyst
2.2 Chemical vapor deposition with floating catalyst
3 Formation mechanism and structure modulations
3.1 Formation mechanism of CCNTs
3.2 Structure modulations of CCNTs
4 Applications of CCNTs
4.1 Application based on single CCNT
4.2 Application based on CCNTs array
4.3 Application based on macroscopic quantity of CCNTs
5 Conclusions

1 引言

碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)可以看作石

收稿: 2008 年 5 月, 收修改稿: 2008 年 6 月
*国家自然科学基金项目(No. 20606020)和国家重点基础研究发展计划(973)项目(No. 2006CB932702)资助
**通讯联系人 e-mail: wf-dce@tsinghua.edu.cn

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

墨片层卷曲而成的一维管状结构。1991 年 Iijima 首次利用高分辨透射电镜观察到 CNTs 的清晰结构[1]。由于 CNTs 具备电磁、力学、热学等方面的优异性能和众多潜在的应用,在全球范围内引发了 CNTs 的研究热潮。大部分碳纳米管都呈现直的一维线状结构;但如果在碳管中引入非碳六环将导致管结构出现弯曲环绕,形成螺线状结构。这种螺线状的碳纳米管被称为螺旋状碳纳米管(coiled carbon nanotubes, CCNTs)。

1993 年,Dunlap 和 Ihara 等[2,3]首先通过理论计算预测了完全由碳原子构成的螺旋状结构。并通过分子模拟等手段证实这种由碳五、碳六和碳七环构成的螺旋结构在热力学上是稳定的。1994 年,Zhang 等[4]在使用透射电子显微镜(transmission electron microscopy, TEM)观测碳纳米管时,发现了长直的碳纳米管和具有规则螺旋结构的 CCNTs,这也是首次通过实验观测 CCNTs 的报道。在 CCNTs 中,不仅碳原子组装成管状结构,而且形成的管状结构呈现出介观层次的螺旋形态。近年来一些研究小组发展了一系列基于 CCNTs 制备的方法,获得的 CCNTs 无论在单根的形貌以及多根 CCNTs 的相互作用方面都存在很大差异。在 CCNTs 的成因方面,尽管在一些理论和实验的基础上取得了长足的进步,但是目前仍然没有形成被广泛接受的形成机制。作为一种具有特殊结构的碳纳米管,CCNTs 在具备众多 CNTs 本征优异性能的同时也具有其螺线状结构带来的优势。诸如具备优良的能量吸收能力,当其用于高聚物增强时,形成的复合材料具有良好的机械强度等。当然,这一系列应用都是建立在 CCNTs 的可控制备上的。在理解 CCNTs 的形成机制基础上,如何制备单根形貌和聚团结构可控的 CCNTs 将是此领域重要的研究目标之一。本文针对 CCNTs 的制备方法、形成机制及结构调变及应用等方面的研究进展情况进行综述。

2 CCNTs 的制备方法

根据能量输入方式,碳纳米管的制备方法可以分为石墨电弧法、激光蒸发法和化学气相沉积 3 大类[5,6]。其中前两类在制备过程中使用电弧或者激光作为能量输入,实现碳原子的重组过程。这样能量输入较高,碳原子排布倾向于形成更稳定的碳六环结构,少有螺旋管的生成。而化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)的方法是在较低的温度下进行,金属催化剂在惰性气体气氛保护下,碳源在其表面分解,沉积碳纳米管。这种方法也是制备螺旋碳纤维的方法中最为常用的方法。在 CVD 过程中,催化剂起到核心作用。下面以催化剂和碳源进入反应器方式为分类原则,对 CCNTs 的生长过程进行进一步阐述。

2.1 负载法

在该过程中,需要用浸渍、镀膜、离子溅射、电化学沉积等方法预先将催化剂负载到载体上,然后将催化剂置于反应器中实现螺旋碳纳米管的生长。一般来讲,如果催化剂颗粒较大,例如大于100nm,得到的往往为纤维[7,8]。对于碳纳米管的生长,往往需要更小的金属颗粒。例如 Zhang 等[4]首次发现 CCNTs 就是在负载有纳米 Co 颗粒的 SiO_2 上裂解乙炔时产生的,但 CCNTs 收率不高。沈曾民等[9]在平整的石墨基板上覆盖 Ni 催化剂薄膜,并加入少量的 PCl_3 协同催化,在 Ar/H_2 保护气氛中裂解乙炔,获得了螺旋碳纤维和螺旋碳纳米管。陆梅等[10]进一步研究硅胶负载 Co 催化剂体系,发现在减压的条件下裂解乙炔,通过参数调变,可以在一定程度上控制 CCNTs 形貌。但是通过观察发现该条件下的 CCNTs 往往石墨化程度较差,乙炔为碳源,其裂解的速度快,致使石墨层外附着无定性碳。Pan 等[11]在 ITO (indium tin oxide) 上选择性生长了 CCNTs (图 1a)。其他一些研究小组也采用类似方法制备 CCNTs[12],但是形成的 CCNTs 往往是制备的副产物,制备量较少。

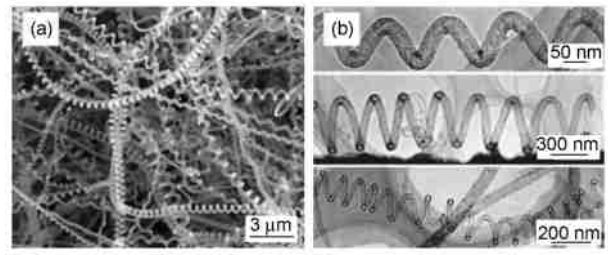

图 1 (a) 使用负载法在 ITO 膜上生长 CCNTs[11]; (b) 通过气氛调节获得不同螺旋度的 CCNTs[14]

Fig. 1 (a) CCNTs obtained via supporting catalyst process on ITO glass substrate[11]; (b) CCNTs of different coil diameters and pitches by controlling the atmosphere[14]

这种单纯依靠催化剂活性调变的方法控制有限,需要引入其他因素来进一步精确调变 CCNTs。其中孔道的限位作用引起了人们的关注。Bai 等[13]在多孔氧化铝表面电化学沉积催化剂颗粒。通过沉积条件和多孔孔道调变催化剂直径,进而可以精确调变 CCNTs 的管径、螺径、螺距等参数。Zhong 等[14]

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

利用不规则的大孔,例如垂直 CNTs 阵列模板的表面不均匀性和多孔性,利用其表面吸附催化剂颗粒,在氮气气氛下生长得到了 CCNTs。通过调变反应气氛中氮气的比例,进一步调变了 CCNTs 的形态。图 1b 为反应气氛中氮气含量逐渐降低时获得的螺旋管 TEM 像。可以看到 CCNTs 的曲率螺径得到了显著的控制。表 1 提供了不同研究小组报道的 CCNTs 的生长条件,可以看出,CVD 的生长温度相对集中在 500 —800 ℃,条件较为温和。但生长获得的 CCNTs 往往相互缠绕,尚未有通过该法实现高度取向的 CCNTs 阵列生长的报道。

表 1　负载法制备 CCNTs

Table 1　Synthesis of CCNTs through supporting catalyst processes

carbon source	catalyst	atmosphere	temperature (℃)	substrate	ref
acetylene	PCl_3 Ni	Ar/H_2	500 —800	graphite plate	9
acetylene	Co	—	720	silica gel	10
acetylene	Fe films	He	700	indium tin oxide	12
ethylene	Fe	H_2	700	Al_2O_3 powder	11
acetylene	Fe Co Ni	$N_2/Ar/H_2$	650	porous aluminum oxide	13
methane	Fe	N_2	550	aligned CNT arrays	14

2.2　浮游法

催化剂不仅仅可以负载到载体上,还可以一同和碳源引入反应器,催化剂原位形成,即催化剂浮游进入反应器,实现 CCNTs 生长。这种制备方法省去了负载的工艺,同时可实现 CCNTs 阵列的制备。Hou 等[15]采用羰基铁作为催化剂前驱物,溶解在嘧啶碳源中,二者一同进入反应器实现 CCNTs 的生长(图 2)。Bajpai 等[16]进一步结合 CCNTs 与直碳纳米管阵列的制备方法,采用类似的羰基铁-嘧啶共裂解体系和直碳纳米管阵列的操作工艺首次实现了 CCNTs 阵列的制备。Wang 等[17]将二茂铁、异丙醇铟溶解在二甲苯溶液中,将其作为进料,同样实现了 CCNTs 阵列的制备。该阵列中的 CCNTs 具有比较均一的管径和螺距等形貌参数,并且此阵列很容易从基板剥离,为后续的具体应用提供了方便。表 2 提供了采用浮游过程生长 CCNTs 的条件,可以看出,目前报道中,浮游法的生长温度要普遍高于负载法,且一般使用较为平整的基板作为生长载体。这些方法的开发为深入理解 CCNTs 的生长以及 CCNTs 的应用奠定了基础。

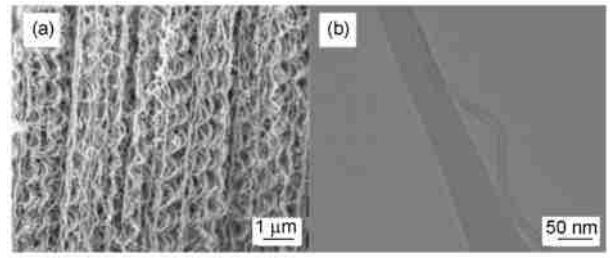

图 2　(a) 通过浮游法获得 CCNTs 阵列; (b) 单根 CCNT[17]

Fig. 2　(a) CCNTs arrays via floating catalyst process; (b) TEM image of a single CCNT[17]

表 2　浮游法制备 CCNTs

Table 2　Synthesis of CCNTs through floating catalyst processes

carbon source	catalyst precursor	atmosphere	temperature (℃)	substrate	ref
pyridine or toluene	$Fe(CO)_5$	H_2	1 050 —1 150	silicon wafers	15
pyridine	$Fe(CO)_5$	Ar/H_2	900 —1 100	quartz substrates	16
xylene and acetylene	ferrocene and indium isopropoxide	Ar	700	quartz substrates	17
ethanol	cupric acetate	Ar	850	quartz	18

3　CCNTs 形成机制和结构调变

3.1　CCNTs 形成机制

理解 CCNTs 的形成机制是其可控生长的关键和基础,也是碳材料研究的一个核心问题。在碳纳米管发现 3 年后,即 1994 年,Amelinckx 等[19]在单颗催化剂的层次解释了螺旋结构产生的原因。认为:催化剂颗粒的不同位置同时析碳形成碳纳米管,当催化剂不同位置析碳速率协调一致时产生长直的碳纳米管。而当催化剂各处析碳活性不一致时就会使各个位点产生石墨层速度出现差异,从而导致空间上碳纳米管生长对直管发生偏离,当这种效应随时间不断加剧就会产生螺旋状的结构,如图 3 所示。这种观点和流行的螺旋碳纤维形成机制相同,即催化剂颗粒各向异性导致螺旋结构的产生[20,21]。但是针对这种生长的各向异性产生的原因以及本征结构,存在很多不同观点[22]。

关于催化剂活性的差别,不外乎来自于自身形貌,或者成分引入的差异,或者由于所处环境带来的单颗粒上活性不均造成。例如对于碳纤维,其颗粒尺度较大,在100nm以上,这样颗粒表面就有很多不同的晶面。Motojima 等[20,23]认为,在不同晶面上,碳

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

析出的活性不同。杜金红等[21]也有类似的报道。尽管在催化剂颗粒的相态上存在较大的争议,但是螺旋结构产生的原因是由于催化剂在不同晶面的活性不同而导致的观点是基本相同的。当然,也可以通过在催化剂颗粒上引入不同的组分,例如Fe/In体系[17,24],Fe/Sn 体系[17,25],Fe/Ni 体系[26]等,在这类合金颗粒上,可能存在相态或者成分的差异,进而诱发催化活性的差异。一些杂原子的引入,例如 P[9,27]、S[15,16,28]、Na[29]、N[14,30]等也会显著影响催化剂的活性,进而影响析碳速度,有助于螺旋管的产生。

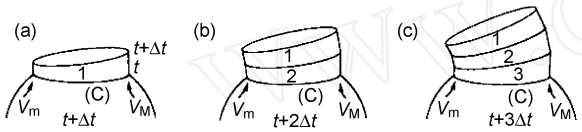

图 3 单颗催化剂的活性差异导致 CCNTs 的生长,即一定微分时间(Δt)内的不同位点生长速度(V_m 和 V_M)差异导致弯曲形成[19]

Fig. 3 The formation of CCNTs caused by different activities on single catalyst particle. Different growth velocities (V_m and V_M) in different site cause the curve in time interval Δt[19]

也有研究从更为本征,即 C 原子排布的角度来解释螺旋形态产生的原因。Gao 等[12]发现:碳五-碳七环对的产生决定 CCNTs 的形态。在石墨烯中插入一个碳五环会导致石墨烯层向内弯曲;而插入一个碳七环则会导致石墨烯层向外弯曲。在碳纳米管的相对位置上插入一对碳五-碳七环则会使碳纳米管产生一个拐弯的结构。当催化剂析出石墨烯层结构时不形成碳五-碳七环对就会产生长直的碳纳米管结构;不规律形成碳五-碳七环对会导致锯齿状碳纳米管的产生。碳纳米管中周期碳五-碳七环对的插入会形成周期螺旋的 CCNTs 结构。Hou 等[15]进一步提出一种可能的碳五-碳七环对产生的机制,即在碳源的热裂解过程中,碳原子的二聚体 C_2 是裂解的基本产物之一。C_2 结构会攻击石墨烯层的完美碳六环结构并插入石墨烯层中。如图 4 所示,第一个 C_2 结构插入会导致两个碳五环和两个碳七环的产生,之后的 C_2 结构更容易攻击非碳六环结构(碳六环结构更稳定),随着插入的 C_2 量的增大,石墨烯层逐渐出现明显的弯曲,最后就会形成螺旋状的形态。

可以看到,上述模型的解释都是从本征结构上试图解释,但是,如果一根直的碳纳米管,在受限的条件上生长,也会发生屈服,进而弯曲形成螺旋[31]。

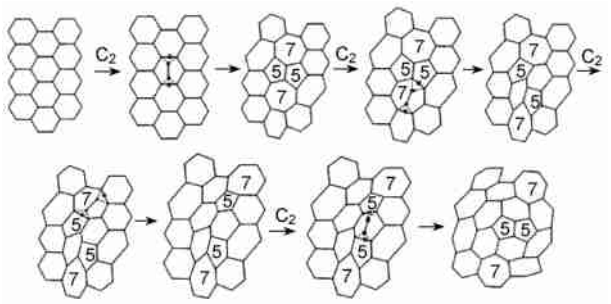

图 4 形成碳五-碳七环的 C_2 插入机制示意图[15]

Fig. 4 Scheme of the formation of C_5-C_7 rings by the insertion of a C_2 cluster[15]

这种屈服的螺旋的尺度往往就会在微米级,而且和其受力环境密切相关,有待进一步深入研究。但是各个尺度的模型或者机制,都为我们进一步可控合成 CCNTs 提供了基础。

3.2 CCNTs 的结构调控

自从 1994 年首次被实验观测至今的十多年间里,随着人们对 CCNTs 生长机理的理解不断深入,相应的制备水平得到不断提升。

最初人们制备的 CCNTs 是在普通碳纳米管中伴生,然后选择性地得到。通过引入第二组分促使单颗粒催化活性不均,实现了高选择性制备无取向的聚团 CCNTs 的制备[15];采用更为平整的基板进行接受,获得了阵列状 CCNTs[16,17]。这些工作都是集中在聚团尺度的工作。而对于 CCNTs 的一些应用,则更关注其本身性能,包括 CCNTs 的管径、螺旋的螺距和螺径等。表 3 列举了文献中已报道的各种不同螺旋度管的结构和尺寸,可以看到,这里的 CCNTs 直径一般在 0.5 —70nm不等,螺距在 1.45 —250nm,螺径在 3.3 —470nm。实现如此调变的关键在于催化

表 3 不同制备方法获得的 CCNTs 形貌

Table 3 The morphologies of CCNTs via different processes

CNTs diameter (nm)	coil-pitch (nm)	coil-diameter (nm)	remark	ref
15	60	70		12
50	80	220	double helix	9
0.5	1.45	3.3	single-walled	32
10	100	50	double helix mainly CCNTs	13
70	250	470	some double helix	14
60	250	120	mainly CCNTs	15
15	100	50		10
65	400	550	CCNTs array	16
15	70	50		33
70	100	200	some double helix	34
15	60	35		35
30	120	50	CCNTs array	17

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

剂、气氛、碳源等的选择,所以获得结构精确可控的 CCNTs 仍然是制备方面的重要问题。

此外,我们注意到,螺旋结构本身可以有单螺旋、双螺旋之分,也有因旋转方向不同带来的手性之分。随着研究的深入,人们发现,部分 CCNTs 呈现类似于 DNA 组装的双螺旋形态[9,13],而螺旋结构的固有手性也逐渐引起人们的关注。Tang 等[36]采用 Fe 颗粒为催化剂,乙炔为碳源,得到了如图 5 所示的中心铁催化剂颗粒对称的"V"形 CCNTs 结构,其中催化剂两侧的 CCNT 结构分别为左手螺旋和右手螺旋。Blank 等[37]提出催化剂颗粒晶面的对称性可能是导致这种对称结构产生的原因,在 CCNTs 生长过程中,裂解的碳原子倾向于沉积在(111)晶面并形成石墨层结构。这一倾向会促使 Fe 催化剂形成八面体的对称结构并形成两侧对称的 CCNTs 结构。但是,如何通过一定的手段完成手性 CCNTs 的选择性制备也是一项很具挑战性的工作。此外,与 CCNTs 生成类似,CNTs 弯曲还可形成闭合的圆环结构[38]。碳纳米管环的形成需要克服一定的能垒,这部分能量一般是通过超声、辐照等方式引入的[39];气流的扰动和催化剂粉体的限位作用[40—42]也可能是诱导碳纳米管环产生的原因之一。目前对碳纳米管环的具体形成机制还没有明确认识,结构调变也存在一定难度。

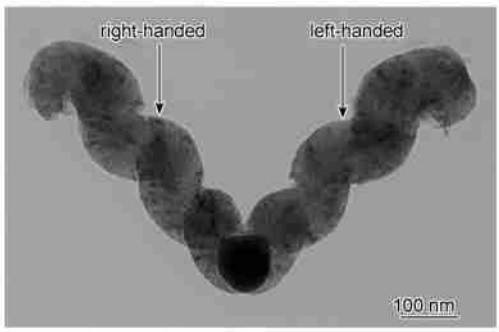

图 5　在单颗催化剂上同时生长左、右螺旋的碳纳米管[36]

Fig. 5　Left and right handed CCNTs attached to one catalyst nanoparticle[36]

4　CCNTs 的应用

基于 CCNTs 所具有的特殊结构,很多颇具前景的应用被不断开发出来。利用单根 CCNT 的螺线状结构和特殊的力学、电学等特征可以制作微纳器件;具有相同取向的 CCNTs 阵列由本身具有弹簧结构的 CCNTs 构成,在能量吸收等方面具有独到的优势,可以用作优良的缓冲材料;同时,利用大量的 CCNTs 还可以进行复合物的增强,在保持 CNTs 增强优势的同时利用螺线结构加强了 CCNTs 和复合物之间的结合。下面将对这些应用进一步阐述。

4.1　基于单根 CCNT 的应用

碳纳米管具有极高的硬度、极小的质量,这些性质使得碳纳米管具有极高的本征震动频率。利用质量改变会改变共振频率的特性以单根碳纳米管作为共振体[43],碳纳米管的良好震动属性会大大提高质量分辨率。然而单根长直的碳纳米管共振体系构建比较复杂,从单根碳管的转移到固定等都存在一定困难,尤其在制作两段固定的桥连碳纳米管共振体系时加工工艺极其复杂[44]。如果采用单根 CCNT 作为共振体系就可以同时保证良好的震动特性,显著降低其制作难度。Volodin 等[45]采用单根 CCNT 作共振体成功实现了该体系的构建。他们首先将 CCNT 在较低能量的超声下沉积到一块氧化硅晶片上,然后在 CCNT 两端蒸镀上金电极,将 CCNT 固定在硅基板上。该共振体系的本征震动频率约为 100—400MHz,其对质量变化显著,可以通过原子力显微镜判断 CCNT 的共振状态,通过接触电阻判断 CCNT 振荡频率,进而实现10^{-18}g量级的质量测量,为微质量传感器的发展提供了一种可行方法。

4.2　基于 CCNTs 管束和阵列的应用

碳纳米管阵列具有比较好的回弹性能,其本身的弹簧结构就会体现出优异的性能。Daraio 等[46]采用落球实验对 CCNTs 阵列的回弹特性进行探讨,指出 CCNTs 阵列表现出非线性力响应。Coluci 等[47]建立了该过程的理论模型,指出相互缠绕显著影响其力学行为。通过控制缠绕程度,有望进一步调变这种非线性力响应特性。因此基于这一特性,CCNTs 阵列可以用作非线性弹簧、机械能储存器等。此外,CCNTs 阵列在多次高应力的形变后仍然可以在应力撤除后恢复到原始状态,因此有望应用于精密部件的减震防护设备中。

4.3　基于宏量 CCNTs 的应用

宏量的 CCNTs 可以进一步用于聚合物复合增强。对于普通直的 CNT,其和聚合物基体的相互作用复杂,且一般较弱。Qian 等[48]研究发现很多 CNTs/聚合物复合材料受力断裂的主要方式为 CNTs 从基体中拔出。即使通过基团修饰,仍很难实现较强的结合。如果采用 CCNTs 进行复合,螺旋状结构既可以有效降低石墨烯层之间的滑动,也可在分子水平增强碳纳米管和复合物之间的接触。因此不需进行复杂的基团修饰带来化学键结合,仅依靠本身

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

形状就可有效起到增强复合物性质,避免了直 CNTs 刚性强、容易脆性断裂的缺点。Lu 等[49,50]在实验中采用单壁碳纳米管(SWCNT)、多壁直碳纳米管(MWCNT)、CCNTs 添加入环氧树脂中并进行性能对比(如表 4 所示)。发现 CCNTs 增强环氧树脂的玻璃化转变温度和转化热较低。这说明在玻璃化转变过程中,SWCNT 的添加增强了环氧树脂的吸热,而同时,CCNTs 的添加则使环氧树脂与外界的热交换被大大降低,可以视作一种热屏蔽材料。同时,CCNTs 增强环氧树脂的强度比掺杂前强度提高了 60 %,挠曲强度降低了 18 %。但相比 SWCNT 掺杂的环氧树脂(挠曲强度降低 32 %),CCNTs 增强的环氧树脂仍然具有较好的韧性。这样,螺旋型碳纳米管的弹簧结构既保证了复合物的强度,也可以很好地避免复合物韧性的损失,有望获得高性能 CCNTs 复合材料。

表 4 CNTs/环氧树脂形成的复合材料的性能比较[51]

Table 4 Performance comparison of different CNTs/epoxy composites[51]

sample	T_g(℃)	ΔH(J/g)	flexural strength (MPa)	micro hardness (HV)
pure epoxy	54.47	7.282	74.3	10.8
SWCNT/epoxy	57.34	7.852	50.3	12.9
MWCNT/epoxy	55.28	6.752	—	—
CCNTs/epoxy	50.94	0.745	60.8	1 616

5 结束语

螺旋碳纳米管的研究和开发提供了一种具有新结构、性能和应用的材料,从微纳器件到复合物增强等宏观材料领域都有很多有前景的应用。但是目前,对螺旋碳纳米管的形貌调控方面还存在较大困难,同时各个制备过程中 CCNTs 的产量普遍不大,这两个问题影响了 CCNTs 作为一种新材料更广泛的应用。可以预见,随着研究的深入,CCNTs 的制备将逐渐向批量、可控方向发展,同时 CCNTs 自身性能带来的更多的应用也将成为人们关注的另一焦点。

参 考 文 献

[1] Iijima S. Nature, 1991, 354: 56—58

[2] Dunlap B I. Phys. Rev. B, 1992, 46(3): 1933—1936

[3] Ihara S, Itoh S. Phys. Rev. B, 1993, 48(8): 5643—5647

[4] Zhang X B, Zhang X F, Bernaerts D, et al. Europhys. Lett., 1994, 27(2): 141—146

[5] Baughman R H, Zakhidov A A, de Heer W. Science, 2002, 297 (5582): 787—792

[6] Wei F, Zhang Q, Qian W Z, et al. Powder Technol., 2008, 183 (1): 10—20

[7] Motojima S, Asakura S, Iwanage H. J. Mater. Sci., 1995, 30: 5049—5055

[8] Motojima S, Chen X Q. J. Appl. Phys., 1999, 85(7): 3919—3921

[9] Wen Y K, Shen Z M. Carbon, 2001, 39(15): 2369—2374

[10] Lu M, Liu W M, Guo X Y, et al. Carbon, 2004, 42(4): 805—811

[11] Pan L J, Hayashida T, Harada A, et al. Physica B, 2002, 323(1/4): 350—351

[12] Gao R P, Wang Z L, Fan S S. J. Phys. Chem. B, 2000, 104(6): 1227—1234

[13] Bai J B. Mater. Lett., 2003, 57(18): 2629—2633

[14] Zhong D Y, Liu S, Wang E G. Appl. Phys. Lett., 2003, 83(21): 4423—4425

[15] Hou H Q, Jun Z, Weller F, et al. Chem. Mater., 2003, 15(16): 3170—3175

[16] Bajpai V, Dai L M, Ohashi T. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126 (16): 5070—5071

[17] Wang W, Yang K Q, Gaillard J, et al. Adv. Mater., 2008, 20: 179—182

[18] Wang J N, Su L F, Wu Z P. Cryst. Growth Des., 2008, 8(5): 1741—1747

[19] Amelinckx S, Zhang X B, Bernaerts D, et al. Science, 1994, 265 (5172): 635—639

[20] Chen X Q, Kusunoki M, Motojima S. J. Mater. Res., 1999, 14 (11): 4329—4336

[21] 杜金红(Du J H),苏革(Su G),白朔(Bai S)等. 中国科学 E 辑(Science in China(Series E)), 2003, 33(7): 604—608

[22] 毕辉(Bi H),寇开昌(Kou K C),张教强(Zhang J Q). 炭素技术(Carbon Techniques), 2006, 25(2): 23—28

[23] Kawaguchi M, Nozaki K, Motojima S, et al. J. Cryst. Growth, 1992, 118(3/4): 309—313

[24] Okazaki N, Hosokawa S, Goto T, et al. J. Phys. Chem. B, 2005, 109(37): 17366—17371

[25] Chang N K, Chang S H. Carbon, 2008, 46(7): 1106—1109

[26] Yang S M, Ozeki I, Chen X Q, et al. Thin Solid Films, 2008, 516 (5): 718—721

[27] Zhao D L, Shen Z M. Mater. Lett., 2008, 62(21/22): 3704—3706

[28] Huang J Q, Zhang Q, Wei F, et al. Carbon, 2008, 46(2): 291—296

[29] Qian W Z, Wei F, Liu T, et al. J. Chem. Phys., 2003, 118(2): 878—882

[30] Yang S, Chen X, Kikuchi N, et al. Mater. Lett., 2008, 62(10/11): 1462—1465

[31] Zhang Q, Zhou W P, Qian W Z, et al. J. Phys. Chem. C, 2007, 111(40): 14638—14643

[32] Biro L P, Ehlich R, Osvath Z, et al. Mat. Sci. Eng. C-Bio. S., 2002, 19: 3—7

[33] Szabo A, Fonseca A, Nagy J B, et al. Carbon, 2005, 43(8):

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1628 —1633
[34] Luo T, Liu J, Chen L, et al. Carbon, 2005, 43(4): 755 —759
[35] Valles C, Perez-Mendoza M, Castell P, et al. Nanotechnology, 2006, 17(17): 4292 —4299
[36] Tang N J, Zhong W, Au C T, et al. Adv. Funct. Mater., 2007, 17(9): 1542 —1550
[37] Blank V D, Kulnitskiy B A. Carbon, 2004, 42(14): 3009 —3011
[38] Liu J, Dai H J, Hafner J H, et al. Nature, 1997, 385(6619): 780 —781
[39] Martel R, Shea H R, Avouris P. J. Phys. Chem. B, 1999, 103(36): 7551 —7556
[40] Song L, Sun L F, Jin C H, et al. Adv. Mater., 2006, 18: 1817 —1821
[41] Yu H, Zhang Q F, Luo G H, et al. Appl. Phys. Lett., 2006, 89: art. no. 223106
[42] Zhang Q, Yu H, Liu Y, et al. Nano, 2008, 3(1): 45 —50
[43] Poncharal P, Wang Z L, Ugarte D, et al. Science, 1999, 283(5407): 1513 —1516
[44] Witkamp B, Poot M, van der Zant H S J. Nano. Lett., 2006, 6(12): 2904 —2908
[45] Volodin A, Buntinx D, Ahlskog M, et al. Nano Lett., 2004, 4(9): 1775 —1779
[46] Daraio C, Nesterenko V F, Jin S, et al. J. Appl. Phys., 2006, 100: art. no. 0643096
[47] Coluci V R, Fonseca A F, Galvao D S, et al. Phys. Rev. Lett., 2008, 100(8): art. no. 086807
[48] Qian D, Dickey E C, Andrews R, et al. Appl. Phys. Lett., 2000, 76(20): 2868 —2870
[49] Lu M, Lau K T, Xu J C, et al. Colloid Surface A, 2005, 257/258: 339 —343
[50] Lau K T, Lu M, Hui D. Compos. Part B-Eng., 2006, 37(6): 437 —448
[51] Lau K T, Gu C, Hui D. Compos. Part B-Eng., 2006, 37(6): 425 —436

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net