碳纳米管阵列的可控生长及应用

康黎星^{①②}, 邱江涛^①, 张永毅^①, 李清文^{①*}

① 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 苏州 215123;

② 中国科学院大学, 北京 100049

* 联系人, E-mail: qwli2007@sinano.ac.cn

2014-05-31 收稿, 2014-07-29 接受

国家自然科学基金(2127369, 11302241, 51202282)和国家重点基础研究发展计划(2010CB934700)资助

摘要 取向阵列结构是碳纳米管聚集体中的一种重要形式, 可以通过化学气相沉积(CVD)技术可控制备, 是实现碳纳米管结构与性能从微观向宏观跨越的重要桥梁. 本文综述了近期碳纳米管阵列(包括水平阵列和垂直阵列)的制备技术进展, 以及它们在纳电子器件、高性能纤维、功能薄膜与器件、能源存储等领域的应用现状, 并对碳纳米管阵列制备与应用仍然面临的一些关键问题以及未来潜在的发展方向进行了分析和展望.

关键词

碳纳米管阵列
可控生长
场效应晶体管
碳纳米管纤维
取向碳纳米管薄膜

随着纳米科技的发展, 纳米材料已成为多学科交叉研究的基础, 在化学、物理、能源、生物医学等诸多领域扮演越来越重要的角色. 在各种纳米材料中, 碳纳米管因为独特的结构和优异的化学物理性能^[1], 近20年来吸引了科学界持久的兴趣. 碳纳米管可以看成由石墨烯卷曲而成的无缝、中空管体. 按照卷曲的层数, 一般可以将碳纳米管分为单壁碳纳米管(SWNT)、双壁碳纳米管(DWNTs)和多壁碳纳米管(MWNTs). 石墨烯的卷曲方式可以由卷曲矢量 $C_h = na_1 + mb_1$ 来描述, 其中 a_1 和 b_1 为石墨烯的单位向量, n 和 m 为整数(一般 $n > m$). SWNT的结构可以用手性指数 (n, m) 进行唯一标识, SWNT的直径 d 和手性角 θ 可由手性指数 (n, m) 按 $d = \sqrt{3} \frac{a_{C-C}}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2}$ (a_{C-C} 为石墨烯中C-C键的长度)和 $\theta = \tan^{-1} \sqrt{3} m / (2n + m)$ 计算得到. 此外, 还可以利用手性指数 (n, m) 判断SWNT的金属性与半导体性, 如果 $n = m$, SWNT为金属性; 如果 $n - m = 3k$ (k 为整数且不为零), SWNT为准金属性; 如果 $n - m \neq 3k$ (k 为整数), 则SWNT为半导体性. 不同的手性指数 (n, m) 导致碳纳米管的结构和性质多样性,

也给碳纳米管的可控制备提出了巨大挑战.

一般得到的碳纳米管呈团聚结构、无序排列、缠绕严重, 不仅影响碳纳米管性能, 也使后续的分散和加工过程变得困难. 而在一定条件下, 可以得到有序平行排列的碳纳米管, 即碳纳米管阵列. 相比于普通无规碳纳米管, 其一致的取向更能有效地发挥碳纳米管高比表面积、大长径比等优异性能. 此外, 通过化学气相沉积(CVD)的方法可以直接生长得到碳纳米管阵列, 减少了其他方法在加工过程中对碳纳米管的破坏和污染, 具有更广阔的应用前景^[2,3]. 本文主要讨论碳纳米管阵列的可控生长及应用, 通过非直接生长方法得到的碳纳米管阵列及其应用, 不在本文讨论范围.

根据阵列相对于生长基底取向的不同, 可将碳纳米管阵列分为2类, 一类是平行于基底取向的碳纳米管阵列, 称为碳纳米管水平阵列; 另一类是垂直于基底取向的碳纳米管阵列, 称为碳纳米管垂直阵列, 其中有种特殊的垂直阵列, 通过干法抽取可直接形成连续碳纳米管纤维或者薄膜, 称为可纺丝碳纳米管阵列.

引用格式: 康黎星, 邱江涛, 张永毅, 等. 碳纳米管阵列的可控生长及应用. 科学通报, 2014, 59: 3264-3279

Kang L X, Di J T, Zhang Y Y, et al. Control synthesis and applications of carbon nanotube arrays (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2014, 59: 3264-3279, doi: 10.1360/N972014-00540

1 碳纳米管水平阵列的可控生长

碳纳米管水平阵列的一般生长过程是直接将少量催化剂分散在所需基底表面,然后通过 CVD 方法生长获得水平取向的碳纳米管.目前通过气流定向^[4,5]、电场诱导^[6]和基底诱导^[7]等方法,已经成功得到平行于基底表面,且管与管之间取向一致的碳纳米管水平阵列.利用上述方法得到的碳纳米管阵列结构完整、单根分散性好,此外,在生长过程中可以直接调控碳纳米管的位置、方向和结构,这对碳纳米管在器件中的集成与应用,以及对碳纳米管生长机理研究具有重要意义.然而,碳纳米管水平阵列的结构控制仍面临诸多挑战,下面主要介绍碳纳米管水平阵列在半导体性、密度和长度以及手性控制生长等方面的研究进展.

1.1 半导体性控制

碳纳米管水平阵列的一个重要应用方向是用于制备纳电子器件,而纳电子器件大多要求碳纳米管为半导体性的,金属性碳纳米管的存在会严重影响器件性能.所以,控制碳纳米管水平阵列的半导体性是获得高性能器件的前提条件之一.

直接生长法是制备半导体性碳纳米管水平阵列的重要方式,其基本原理利用金属性和半导体性单壁碳纳米管在特定条件下反应活性或成核难易程度

的细微差异,选择性地破坏金属性碳纳米管或者抑制金属性碳纳米管的成核,从而提高阵列中半导体性碳纳米管的比例.最具代表性的工作是通过等离子体辅助 CVD 在 600℃ 的低温下获得了纯度高达 90% 的半导体性单壁碳纳米管^[8](图 1(a)).另外,Zhang 研究组^[9]利用原位紫外光辅助法生长半导体性碳纳米管水平阵列(图 1(b)),通过紫外光对金属管在成核过程中的抑制作用,可以生长出半导体性碳纳米管比例大于 95% 的碳纳米管水平阵列.此外,生长过程中引入适量的刻蚀剂也是实现选择性直接生长的手段之一.Liu 研究组^[10,11]在乙醇碳源中加入弱氧化性的甲醇或者水,原位得到半导体性碳纳米管占 95% 和 97% 的碳纳米管水平阵列.最近,Liu 研究组^[12]还利用水辅助处理结合多次生长法(实验过程示意图如图 1(c)),得到了较高密度的半导体性碳纳米管水平阵列.

虽然目前在半导体性碳纳米管阵列的可控生长中取得了诸多进展,然而目前通过直接生长得到的阵列中的半导体性碳纳米管纯度尚不能满足器件需求,同时,制备过程对半导体性碳纳米管的结构也有显著影响.

1.2 密度和长度控制

要实现碳纳米管水平阵列在纳电子器件中的应用,除了半导体性要求,单位面积内集成多个器件是

图1 (网络版彩色)等离子体辅助^[8](a)和紫外辅助^[9](b)直接生长半导体性碳纳米管装置示意图;(c)水辅助多次生长法实验过程示意图^[12]

碳纳米管器件实用化的关键, 提高碳纳米管水平阵列的密度(一般以垂直于碳纳米管轴向方向, 每微米碳纳米管的根数来表示)和长度对碳纳米管器件制备和高密度集成具有重要意义. 基底诱导法是制备高密度碳纳米管水平阵列的常用方法, 基底一般是石英和氧化铝等单晶. Liu 研究组^[13]以铜为催化剂, 在石英基底上制备密度每微米最多 50 根的碳纳米管水平阵列, 图 2(a)和(b)分别是其扫描电子显微镜(SEM)图片和原子力显微镜(AFM)图片. 此外, 他们^[14]采用循环生长的方法, 活化催化剂, 提高碳纳米管生长效率, 得到每微米 20~40 根的碳纳米管水平阵列. Rogers 研究组^[15]通过多次加载催化剂, 使碳纳米管水平阵列的密度由每微米 4~7 根增加到每微米 20~30 根(图 2(c)). 基底诱导法中, 催化剂与基底存在较强的相互作用, 有效抑制催化剂的聚集, 保证碳纳米管的产率, 因此获得碳纳米管水平阵列的密度较高. 此方法的缺点是所选用的基底均为绝缘型基底, 不利于后续表征和器件制备. 此外该方法所制备的碳纳米管的长度一般只有 100~200 μm , 很难获得超长碳纳米管. 要想获得超长碳纳米管水平阵列, 通常采用气流定向法, 催化剂脱离基底, 漂浮在气相中, 由于避免了催化剂和基底的相互作用, 所以碳纳米管的生长速率较快. 2004 年, Zhu 研究组^[16]采用乙醇作为碳源, FeCl_3 作为催化剂, 气流定向法生长出超长的单壁碳

纳米管阵列, 阵列中单壁碳纳米管长达 4 cm, 推算生长速率可达 11 $\mu\text{m/s}$. Zhang 等人^[5]通过优化生长条件, 延长催化剂的寿命, 成功制备了长达 0.5 m 的碳纳米管(图 2(d)), 生长速率达到 5 mm/min. 气流定向法对基底要求低, 适合制备超长碳纳米管水平阵列, 但阵列的密度低, 一般小于 0.1 根/ μm , 限制了其实际应用.

根据以上分析, 为了得到适当长度的高密度碳纳米管水平阵列, 需要选用适当的催化剂和生长基底, 使得催化剂纳米粒子和生长基底之间的相互作用力较弱. 在适当的生长条件下, 这种较弱的相互作用力能使碳纳米管在基底诱导模式主导下还能受到一定程度气流定向模式的影响, 在保证碳纳米管产率和阵列定向性的基础上获得较长的碳纳米管水平阵列.

1.3 手性控制

手性控制是目前碳纳米管水平阵列结构可控生长的终极目标, 它的实现也标志着直径、壁数、手性角及导电属性等的可控制备. 但目前手性控制的研究进展大都是在粉体碳纳米管制备方面取得的, 比如 Resasco 研究组^[17]制备的 CoMoCAT 催化剂, 得到了以(6,5)和(7,5)为主的碳纳米管; 还有 Smalley 研究组^[18]发展的 HiPco 方法, 利用该方法制备的纯度高达 50% 的(7,6)和(6,5)碳纳米管已经商业化. 但碳纳米管水平阵列由于生长在基底表面, 量少, 手性表征技术难度较大, 所以关于手性控制生长的思路有限, 相关报道很少.

碳纳米管本身应该是最理想的“种子”兼“模板”, 本着这一理念, Ren^[19]提出了“克隆生长(cloning carbon)”的概念(图 3(a)). 即设想利用碳纳米管自身作为稳定的“模板”进行再次生长, 以期手性保持不变. 2009 年, Zhang 研究组^[20]利用氧等离子体切断的碳纳米管作为初始结构, 首次实现了“克隆生长”(图 3(b)), 并发现碳纳米管末端的开口及活化至关重要, 但长度一般在微米量级, 碳纳米管与基底的相互作用可能是限制其长度的主要原因. 随后, Liu 等人^[21]利用液相分离法得到的(7,6), (6,5)和(7,7)作为“种子”, 气相外延实现单手性碳纳米管生长, 进一步提升了“克隆生长”的效率, 其过程如图 3(c). 目前单手性碳纳米管分离方法已达到较高效率并可大量产出^[22], 可以预见, 两种方法的结合有望实现单手性的规模选

图 2 (网络版彩色) (a), (b) 密度每微米最多 50 根的碳纳米管水平阵列的 SEM 和 AFM 照片^[13]; (c) 1 次和 2 次生长的碳纳米管水平阵列的 SEM 和 AFM 照片^[15]; (d) 长 55 cm 碳纳米管的 SEM 照片^[5]

图3 (网络版彩色) (a) “克隆生长”概念图^[19]; (b) 利用氧等离子体切断碳纳米管作为初始结构实现示意图^[20]; (c) 气相外延实现单手性碳纳米管生长示意图^[21]

择性“克隆生长”。

综上所述,碳纳米管水平阵列的结构控制生长取得一系列进展,为后期碳纳米管水平阵列的大规模批量制备奠定了基础。然而,要实现碳纳米管水平阵列的直径、半导体性和手性精确控制,目前仍没有特别行之有效的方法,这需要对碳纳米管生长机理进一步认识和更多的科研投入。

2 碳纳米管垂直阵列的可控生长

碳纳米管垂直阵列是碳纳米管阵列的另外一种重要形式,是由垂直于催化剂基底生长且彼此之间近乎平行排列的碳纳米管组成的宏观体,其制备方法主要有浮动催化法和薄膜辅助法。浮动催化法设备简单,催化剂原位形成,但该过程催化剂形成和碳纳米管生长同时进行,反应过程十分复杂,不易批量制备。而薄膜辅助法与现有微电子工艺兼容,反应可控程度高,易于放量生产,所以本文主要讨论薄膜辅助法制备碳纳米管垂直阵列,其过程通常需要载有高堆积密度的催化剂颗粒的基底,用到的催化剂主要集中在催化活性较高的Fe, Co, Ni。催化剂可通过化学法^[23]和物理法制备^[24,25],其中物理法技术成熟,稳定性高,且已成为制备阵列催化剂的主流方式。该法利用电子束蒸镀和磁控溅射等手段在基底上镀以

纳米级催化剂薄膜,随后薄膜经预处理碎裂形成高密度纳米颗粒,成为制备碳纳米管垂直阵列的催化剂。

碳纳米管垂直阵列的生长行为主要涉及到生长模式,即阵列生长过程中催化剂所处的位置是在阵列顶部(顶部模式)、底部(底部模式)还是分散在阵列任意位置(混合模式)和阵列结构形貌演变,主要包括碳纳米管的取向、堆积密度以及相应碳纳米管的管径随时间的演变。关于生长模式,现今普遍认为碳纳米管阵列生长遵循底部生长模式,即催化剂在催化生长碳纳米管的过程中停留在基底上。Fan研究组^[26]采用同位素碳源来记录碳纳米管阵列的生长过程如图4(a)所示,实验结果直接证明了阵列的生长为底部生长模式。关于阵列结构形貌演变,Hart研究组^[27]研究表明阵列中碳纳米管随生长时间呈以下规律演变:在阵列生长初始阶段,仅有部分催化剂催化生长碳纳米管,因而碳纳米管呈杂乱态排布。随后,更多的催化剂颗粒开始催化生长碳纳米管,当碳纳米管的堆积密度达到某一值后,碳纳米管聚集形成阵列的形式。生长一段时间后,由于各种原因部分催化剂开始失活,导致碳纳米管堆积密度降低和取向变差,直接反映为阵列底部生成取向杂乱的碳纳米管。由于阵列遵循底部生长模式,因此阵列顶部形貌随生长时间不发生明显变化。这一演变过程如图4(b)所示,其中图4(b1)为生长过程的示意图,图4(b2)~(b6)为阵列底部形貌变化。对碳纳米管垂直阵列生长行为的理解有助于碳纳米管垂直阵列的可控生长,下面主要介绍调控碳纳米管垂直阵列生长的主要手段。

2.1 壁数和管径的控制

碳纳米管垂直阵列的结构受制于催化剂和生长氛围,一般认为催化剂颗粒大小对阵列中碳纳米管的管径起主导作用。影响催化剂颗粒大小的主要因素有催化剂薄膜厚度、缓冲层和CVD处理、生长工艺等。一般情况下,催化剂颗粒随着薄膜厚度的增加而增大,碳纳米管的壁数以及管径也相应地增多变大。Zhao等人^[28]通过沉积不同厚度的Fe实现了对碳纳米管的管径以及壁数在一定范围内的调控(图5(a), (b))。

2004年,Hata等人^[25]发现在生长体系通入微量的水蒸气可大幅度提高阵列的生长效率,成功实现了单壁碳纳米管垂直阵列的生长(图5(c))。该生长体

图 4 (网络版彩色) (a) 乙烯同位素标记证明碳纳米管阵列遵循底部生长模式^[26]; (b) 碳纳米管阵列生长过程示意图^[27](b1)以及相应阶段阵列底部的 SEM 照片(b2)~(b6)

系被称作“super-growth”，被认为是单壁碳纳米管垂直阵列生长领域一个重要进展。然而，生长体系对水量要求苛刻且对水量的控制难度较大，这导致许多后续工作即使采用类似工艺得到的仍多为多壁碳纳米管阵列^[29]。此外，催化剂退火条件^[30]、生长温度和生长压力^[31]等也会对碳纳米管壁数和管径产生一定的影响。

2.2 堆积密度控制

碳纳米管堆积密度对于阵列在不同领域的应用有非常重要的影响。通常，阵列堆积密度取决于催化剂颗粒在基底上的密度及粒径。因此，控制催化剂薄膜在基底上的聚集情况是调控碳纳米管垂直阵列堆

积密度的最直接的手段。通过简单的几何计算同时考虑催化剂与基底界面润湿情况，Zhong 等人^[32]给出了紧密堆积(六角形堆积)和催化剂与基底接触角为 90° 2 种情况下阵列的堆积密度与碳纳米管管径的关系曲线，同时他们还对比了至今报道有较高堆积密度的阵列(图 6)。

缓冲层的引入抑制了催化剂颗粒的聚集和向基底扩散，进而降低了催化剂的粒径并提高了催化剂颗粒在基底表面的堆积密度。二氧化硅作为缓冲层时碳纳米管的管径在 6~15 nm，堆积密度通常在 $1 \times 10^{10} \sim 8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 。相比二氧化硅，氧化铝缓冲层更趋于形成致密分布的小粒径催化剂颗粒，阵列的堆积密度也因此增至 $10^{11} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 的量级^[33]，

图5 (网络版彩色)催化剂厚度对碳纳米管管径(a)和壁数(b)的影响^[28]; (c) 水辅助生长单壁碳纳米管垂直阵列^[25]

图6 (网络版彩色)堆积密度与碳纳米管管径之间的关系^[32]
其中a对应于紧密堆积的情况, b对应于催化剂与基片非浸润的情况

即使如此, 碳纳米管占阵列空间体积的比例仍不足 3%, 其中大部分为空气. 在考虑阵列堆积密度时需要注意碳纳米管的管径, 通常大管径的碳纳米管占的体积较大, 阵列的数密度则相对较低, 而小管径碳纳米管占的体积较小, 阵列的数密度则相对较高. 因此, 不同堆积密度的阵列的质量密度却较为接

近, 均集中在 $0.02 \sim 0.04 \text{ g/cm}^3$.

2.3 可纺丝性调控

碳纳米管垂直阵列中有一类特殊的阵列, 通过干法抽取可直接形成连续碳纳米管纤维或者薄膜, 这类阵列称为可纺丝碳纳米管阵列, 简称纺丝阵列. 清华大学 Jiang 等人^[34]在 2002 年研究碳纳米管的生长动力学时发现可以从一些垂直碳纳米管阵列中抽出连续的碳纳米管. 随后, Baughman 研究组^[35]和 Jiang 研究组^[36]分别报道了从该类阵列中拉出大面积透明碳纳米管薄膜(图 7(a), (b)). 目前, 已经实现了在 8 英寸基底上批量化制备高质量纺丝碳纳米管阵列^[37].

与普通垂直阵列(指不可纺丝碳纳米管垂直阵列)相比, 纺丝阵列中的碳纳米管通常具有较好的取向, 因此, Jiang 研究组^[36]称该类阵列为“超顺排碳纳米管阵列”. 然而, 研究发现单独取向这一因素并不能成为判断阵列是否可纺丝的标准, 文献[38]中报道的一些碳纳米管取向较好的阵列也不具备纺丝性. 这说明阵列纺丝与否还与阵列的密度、阵列高度、管间作用力、微区形貌等其他结构因素相关.

图 7 (网络版彩色) (a) 从阵列中拉出连续碳纳米管薄膜^[35]; (b) 从 8 英寸基片上拉出的大面积碳纳米管薄膜^[36]; (c) 批量制备 4 英寸的可纺丝碳纳米管阵列; (d) 可纺丝碳纳米管阵列中碳纳米管的透射电子显微镜照片^[39]

可纺丝碳纳米管阵列的制备流程与普通垂直阵列基本一致, 但纺丝阵列受制因素较多且生长窗口较窄. 碳纳米管阵列纺丝性与阵列的生长行为紧密相关. Li 研究组^[40]认为, 随生长时间的延长, 催化剂颗粒的聚集长大以及无定形碳包覆等因素使催化剂失活, 阵列根部碳纳米管堆积密度开始降低, 取向变差. 堆积密度低于某一数值后, 阵列不具备纺丝性. 堆积密度继续降低至不足以支撑形成阵列时, 阵列停止生长, 此时根部碳纳米管呈无序状. 一般情况下, 对于管径在 10 nm 左右的碳纳米管, 其纺丝阵列根部堆积密度在 $3 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. 此外, 催化剂缓冲层和碳源直接影响碳纳米管的结构. 选择乙烯作为碳源, 氧化铝作为缓冲层, 调控乙烯分压和氧化铝缓冲层的粗糙度可获得粒径分布均匀的催化剂, 进而实现在 4 英寸基底上, 双壁含量 90% 以上, 管径分布 5 nm 左右的可纺丝碳纳米管阵列的批量制备(图 7(c), (d)). 虽然已报道的生长工艺参数彼此间差异较大, 但纺丝阵列具有的共同特征是在一定堆积密度范围内碳纳米管保持较好的取向. 这要求催化剂颗粒的粒径分布较窄且有较高的数密度. 近期一些工作表明, 适当的催化剂厚度、合适的催化剂预处理对形成取向排列的纺丝碳纳米管阵列具有重要的意义^[41~43].

纺丝阵列提供了一种独特的干法组装和加工碳纳

米管方式, 它使得阵列可以简易地转变为连续的纤维和薄膜. 这种组装方式一方面极大程度上简化了碳纳米管的处理步骤, 另一方面保持了碳纳米管本征的优异性能, 同时它还拓宽了碳纳米管的应用范围.

3 碳纳米管水平阵列在纳电子器件中的应用

作为典型的一维纳米碳材料, 优异的电输运特性、大的比表面积和良好的稳定性使得碳纳米管被认为是继硅基半导体之后纳电子器件中的明星材料. 场效应晶体管(FET)是现在半导体工业的核心基础, 也是纳电子器件中的基本单元. 碳纳米管独特的原子结构和能带结构使其成为场效应晶体管的理想材料.

1998 年荷兰科学家 Dekker 研究组^[1]使用铂(Pt)电极制备出第 1 个基于单根碳纳米管的场效应晶体管, 就此拉开了碳纳米管晶体管研究的序幕, 接下来的 10 多年时间里, 人们就高性能的碳纳米管场效应晶体管展开一系列研究. 2012 年, IBM 公司^[44]成功制备了沟道长度仅为 9 nm 的碳纳米管场效应器件(图 8(a)), 表现出了比 Si 基半导体更优异的性能. 虽然单根碳纳米管场效应晶体管常常表现出很好的性能, 但存在寄生电容大、驱动电流小、难于集成等不足, 而平行于基底、密度在一定范围内可调的碳纳米管水平阵列为制备高性能的碳纳米管场效应晶体管奠定

图8 (网络版彩色) (a) 沟道长度为9 nm的碳纳米管场效应晶体管的转移特性曲线^[44]; (b) 基于碳纳米管水平阵列的场效应晶体管器件结构示意图^[45]; (c) 碳纳米管场效应晶体管发展路线图

(c)中曲线分别代表碳纳米管金属性含量和密度现阶段研究进展和今后发展目标^[46]

了非常好的材料基础. 如图8(b)所示, 石英基底上的碳纳米管水平阵列, 密度约5根/ μ m, 做成顶栅结构的FET, 沟道内的碳纳米管平行排列着, 每根碳纳米管直接连接在源漏电极之间, 避免了载流子在碳纳米管之间的传输, 电流输出达到1 A, 迁移率超过 $1000 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ ^[45].

对于碳纳米管基场效应晶体管而言, 碳纳米管阵列的半导体性和密度是制约其综合性能的主要因素. 2012年, IBM研究中心的科学家^[46]指出了对碳纳米管水平阵列的应用发展要求(图8(c)), 到2020年, 碳纳米管水平阵列的密度要达到125根/ μ m, 同时, 其中金属性碳纳米管的含量要低于0.0001%. 目前, 直接生长的碳纳米管水平阵列, 其密度一般不超过50根/ μ m^[13,15], 对于半导体性而言, 如前文所述, 直接生长目前最高只能得到99%的半导体选择性, 远

不能满足器件要求. 此外, 直接生长半导体性碳纳米管主要是基于选择性破坏金属性碳纳米管或者抑制金属性碳纳米管的成核, 所以, 一旦引入半导体性碳纳米管生长条件, 阵列的密度显著下降, 导致其密度不超过10根/ μ m, 如何同时获得高密度和半导体性的碳纳米管水平阵列是碳纳米管可控制备亟需解决的问题.

2013年, 美国斯坦福大学的科研团队^[47]在新一代电子设备领域取得突破性进展, 首次采用碳纳米管制造出世界上第一台碳纳米管计算机原型, 其由178个碳纳米管场效应晶体管组成, 每个晶体管中含10~200个碳纳米管, 能够完成诸如计数、排序、函数切换等任务. 碳纳米管电脑的问世, 显示碳纳米管在未来电子器件中的广阔应用前景, 也为新一代高性能集成电路的研究注入了新的活力.

4 普通碳纳米管垂直阵列的典型应用

如前文所述,相比于可纺丝碳纳米管阵列,普通碳纳米管垂直阵列生长窗口较宽,经过多年的发展,目前已经实现厘米级高度^[48]、大面积阵列制备^[49],发展了连续批量制备技术^[50].此外,在铜^[51]、铝合金^[52]等非硅片基底上也成功生长出高质量的碳纳米管垂直阵列.这些进展为普通碳纳米管垂直阵列在多领域的应用奠定了基础.下面主要介绍普通碳纳米管垂直阵列在电极材料、热界面材料等其他领域的典型应用.

4.1 电极材料

普通碳纳米管垂直阵列巨大的比表面积、优异的导电性、良好的化学稳定性以及相对有序的结构,被认为是电极材料的理想候选材料^[53,54].普通碳纳米管垂直阵列本身就可以作为电极材料,且性能优于一般商业用的活性炭材料.为了进一步提高普通碳纳米管垂直阵列的性能,可以通过酸或碱等进行活化处理,活化的作用是对阵列中的碳纳米管进行开孔扩孔,并引入一些合适的官能团(如-OH, -COOH等),从而提高比表面积,增加碳纳米管与电解液的浸润.此外,将阵列与其他电化学活性材料组成复合电极也是一种极有发展潜力的方法^[53].

4.2 热界面材料

碳纳米管沿轴向具有优良的热输运性能,普通碳纳米管垂直阵列中各管的相互平行排列使碳纳米管的高导热率由杂散的两点之间转到两平行平面之间,提供了热输运的完美结构,这对其在热界面材料中的应用具有重要意义.阵列结构和形貌对其热导率有很大影响.Zhang 等人^[55]认为碳管直径增大会引起壁数增多,从而导致声子散射加剧,热导率下降.Liu 等人^[56]发现热阻随阵列密度增大先下降后升高,随阵列高度上升先减小再增大,这可能与阵列适应接触面粗糙度能力与阵列本征热阻的变化有关.此外,阵列的缺陷浓度和接触界面对其热导率也有影响.所以,我们首先要从生长源头上有效降低阵列自身的热阻,并设法降低阵列及其接触界面热阻,才能使普通碳纳米管垂直阵列满足未来热界面材料的要求.

4.3 其他应用

除了上述应用外,普通碳纳米管垂直阵列还可

以制备成“碳纳米管刷”^[57],可用于微孔清洁和离子吸附.将阵列与高分子复合,可以制成高强度、抗静电等高性能复合材料^[58].普通碳纳米管垂直阵列中碳纳米管具有较好的取向、较高的长径比、一致的长度,在导电、导热、力学增强、功能器件等领域具有更为广泛的应用.

5 可纺丝碳纳米管阵列的应用现状

5.1 碳纳米管纤维

碳纳米管纤维是纺丝阵列的一个非常重要的应用方向.碳纳米管窄带从阵列中拉出,后经加捻即可形成碳纳米管纤维,这类类似于传统的从棉纱中抽丝纺线的过程.Zhang 等人^[59]在 2005 年首次报道了该方法(图 9).

从微观角度来看碳纳米管成纤是一个自下而上的过程,这有别于传统碳纤维.此外,成纤过程可在室温下进行,这是传统碳纤维所不具备的.除了制备方面的优势外,碳纳米管纤维还具有优异的力学、电学特性.

图 9 (a) 碳纳米管纤维纺丝过程^[59]; (b) 处于各种形态的碳纳米管纤维的 SEM 照片^[59]

(i) 碳纳米管纤维性能. 纤维中的碳纳米管沿轴向有序排列, 因此碳纳米管纤维被认为是最有希望体现碳纳米管优异的力学性能的聚集方式之一. 早期报道的碳纳米管纤维的拉伸强度和模量远远低于单根碳纳米管的力学测量值^[60]. 这主要是由于碳纳米管纤维束中碳纳米管之间作用力主要为弱的范德华力、大量缺陷的存在以及纤维中的碳管取向不一致等原因, 导致相邻碳管间在力的作用下易于滑移, 实验表明纤维主要以滑脱的方式断裂. 因此, 科研人员开发了一系列碳管纤维增强技术来提高纤维的力学性能, 主要有溶剂浸润^[61]、聚合物或生物分子交联^[62,63]、等离子体处理^[64]等. Li 研究组^[63]致力于高强度碳纳米管纤维的研发, 通过聚酰亚胺浸润增强技术后, 纤维强度已高达 2 GPa, 重要的是纤维力学性能在微米范围内保持稳定. 研究发现, 纤维的力学性能与碳纳米管的管径、壁数和长度等结构紧密相关, 其中小管径少壁碳纳米管组成的纤维力学性能要明显优于多壁碳纳米管组成的纤维^[65]. 此外, Li 研究组^[66]还发现碳纳米管纤维在通电的状态下, 电磁响应产生的力会继续对纤维进行径向加捻和轴向收缩, 并且电致生热会加热碳管间的物质, 使其快速升温. 通过在碳纳米管纤维内引入热塑及热固性聚合物, 电致条件下加热固化和重排纤维内部的高分子, 快速提高了碳纳米管纤维的堆积密度, 增强了纤维的力学性能, 实现了碳纳米管纤维的快速连续增强. 碳纳米管纤维通过一些增强技术后, 强度和模量得到很大程度提高, 且韧性好、断裂吸收能高, 可满足大部分结构件对材料机械性能的要求, 应用前景广泛.

在导电性能方面, 当碳纳米管螺旋取向组装成纤维结构时, 其最终的导电能力主要受内部碳管之间的接触电阻所限制, 以致于宏观碳纳米管纤维的电导率通常在 300~500 S/cm, 与其理论值差距很大, 但可以通过掺杂等方式提高. 例如, 经酸化掺杂处理后, 阵列纺丝纤维的电导率可提升至 1050 S/cm^[67]. Zhao 等人^[68]报道了碘掺杂后碳纳米管纤维电导率高达 6.6×10^4 S/cm, 比电导率要超过铜和铝等金属材料. 此外, Xu 等人^[69]通过电化学沉积法在纤维表层复合金属纳米颗粒, 在保证纤维基本力学性能的基础上, 可进一步将纤维电导率提高.

(ii) 碳纳米管纤维功能性应用. 开发功能性碳纳米管纤维是近期的研究热点, 它是实现结构功能一体化的重要途径之一. Baughman 研究组^[70,71]利用

碳纳米管纤维加捻产生的螺旋结构开发了基于纤维的转动驱动器, 驱动的原理是外界条件使纤维体积收缩发生变化, 进而产生转动. 此外, 复旦大学 Peng 研究组^[3,72]以碳纳米管纤维为结构支撑体开发了纤维状的能量转化和储存器件. 该类纤维器件结构与传统能量转换和储存器件的结构一致, 其中碳纳米管纤维作为活性物质的载体以及电荷的收集传输体. 为了降低碳纳米管纤维与活性物质之间的接触电阻, Meng 等人^[67]先将碳纳米管纤维酸化后再沉积导电高分子聚苯胺, 活化了碳纳米管的同时, 促进了苯胺分子与酸化碳纳米管的协同作用, 最终将纤维的电容量提高到 305 F/g (299 F/cm³). 考虑到碳纳米管纤维的线型结构, 计算其单位长度的电容量约 0.28 mF/cm, 远高于其他材料的线电容容量. Lima 等人^[73]在纺丝过程中引入了一些功能性附加物一步制备得到复合纤维, 该复合纤维可编成织物, 并有望应用于超级电容器、锂离子电池、燃料电池、光催化等方面.

如今, 碳纳米管纤维面临的的问题是量化和功能性复合. 量化方面主要涉及纺丝阵列的批量化制备以及后续成纤技术; 功能性复合需要有效控制碳纳米管纤维的结构与功能并建立合理的结构-性能关系.

5.2 碳纳米管薄膜

碳纳米管薄膜通常以碳纳米管粉体为原料, 历经对粉体的纯化, 溶液超声分散、成膜、转移等步骤制备而得. 纺丝阵列为制备碳纳米管薄膜提供了一种简易的途径. 此外, 纺丝阵列制备的薄膜具有自支撑的结构, 这在很大程度上简化了薄膜转移.

(i) 碳纳米管透明导电薄膜. 碳纳米管薄膜从阵列中拉出后, 直接转移至聚合物基底上可制成柔性透明导电薄膜. 拉膜和薄膜的转移过程可以结合起来, 实现碳纳米管透明导电薄膜的卷对卷的量化制备^[36](图 10(a), (b)). 结果表明, 碳纳米管薄膜具有很好的柔性, 其电阻在薄膜弯曲条件下不发生明显变化. 该类薄膜有望用于手机、电脑等电子产品的触摸屏(图 10(c))^[36]. 单层碳纳米管薄膜的方块电阻在 200~3000 $\Omega/\square$ 之间, 550 nm 处的透过率在 40%~90% 之间, 二者与纺丝阵列的高度堆积密度以及碳纳米管的结构相关. 除了透明导电触摸屏外, 它还可以作为有机光伏电池的透明电极, 与常用的氧化铟锡 ITO

图 10 (网络版彩色) (a) 卷对卷制备工艺图^[36]; (b) 碳纳米管透明导电薄膜^[36]; (c) 基于碳纳米管薄膜的触摸屏^[37]; (d) 碳纳米管薄膜用于透射电子显微镜微栅的碳膜^[75]

电极相比, 碳纳米管可以增大与活性物质的接触面进而提高电荷的收集效率^[74]. 此外利用碳纳米管薄膜导电、自支撑、超薄的特性, 该类薄膜还可以用于取代透射电子显微镜微栅的无定形碳支撑膜^[75](图 10(d)). 结果表明, 交叉排布碳纳米管膜作为支持膜具有存在大量的有效边缘、良好的导电性、结构稳定等优点, 这非常利于获得清晰的高分辨图像.

(ii) 基于碳纳米管薄膜的结构功能器件. 除了透明导电薄膜外, 阵列纺丝碳纳米管薄膜的超薄、疏松、自支撑、取向、导电等特征赋予了该类薄膜更多的功能性. Li 研究组^[76]采用层层卷绕的简单工艺制备得到了力学性能优异, 高导电的柔性碳纳米管膜(图 11(a), (b)). 其中拉伸强度最高可达近 2.0 GPa, 模量大于 90 GPa, 平均拉伸强度为 1.2 GPa. 拉伸强度远高于文献报道的纳米碳纸, 诸如碳纳米管巴基纸、石墨烯纸以及商业化的石墨纸等, 比强度甚至高于钢、铝合金等一些金属材料. 分析认为碳纳米管在膜内有序取向、紧密堆积以及碳纳米管的较大的长径比对于实现碳纳米管膜的优异的力学性能和柔性有非常重要的作用. Jiang 研究组^[77]发现在碳纳米管薄膜两端施加带有音频信号的交变电流后碳纳米管薄膜会发出声音, 发声频率为 102~104 kHz. 分析发现该现象基于热声效应, 这是因为碳纳米管薄膜具有非

图 11 (网络版彩色) (a) 碳纳米管膜的制备方法^[76]; (b) 扭曲的碳纳米管膜^[76]; (c) 取向碳纳米管膜的力学性能^[76]; (d), (e) 碳纳米管薄膜扬声器^[77,78]

常小的单位面积热容. 如图 11(d)所示, 薄膜扬声器可以悬空, 贴于各种基底上, 有意思的是此类扬声器透明且可拉伸, 这为扬声器的开发提供了新型的思路. Aliev 等人^[78]还表明该碳纳米管薄膜做成的扬声器还可以在水下工作(图 11(e)).

此外, 碳纳米管薄膜在能源转化和能源存储领域具有广泛应用前景. 首先, 碳纳米管薄膜可以作为

光伏领域的透明柔性电极. Di 等人^[39]从纺丝碳纳米管阵列直接抽出碳纳米管薄膜与 n 型硅形成肖特基结, 光生电荷可被肖特基结的内建电场分离, 其器件结构如图 12(a). 取向碳纳米管结构利于形成高密度肖特基结和为电荷提供有效的通道, 进而获得较好的器件性能, 光电转换效率可达 10.5%, 其效率可以通过后处理进一步提高. 另外, 以取向碳纳米管薄膜为支撑体, 通过有机 CVD 的方法在薄膜表面上沉积二氧化钛, 获得具备核壳结构的碳纳米管-二氧化钛复合薄膜. 复合薄膜内碳纳米管形成良好搭接的导电网络, 这使得复合薄膜作为光电极时候可以脱离额外透明导电基底. 作为光解水电池的光阳极, 复合薄膜表现出高效地光电转换能力和稳定性, 其工作示意图如图 12(b)^[79].

碳纳米管薄膜还可以作为超级电容器和锂离子电池等能量存储器件的集流体, 相对传统金属箔集流体, 碳纳米管具有优良的化学稳定性、低密度、良好的柔性等优点. Zhou 等人^[80]采用十字交叉的碳纳米管薄膜作为超级电容器的集流体, 研究了 NiO , Co_3O_4 , Mn_2O_3 等氧化物的电化学电容特性. 组装的

超级电容器的比电容高达 500 F/g(包括碳纳米管质量), 具有较好的循环稳定性和倍率特性. 基于碳纳米管薄膜的功能性器件还有很多, Meng 等人^[81]将碳纳米管薄膜与聚氨酯复合, 制备出了电控透明可调的智能膜, 可以实现从不透光到透明态的快速转变(图 12(c)). Yao 等人^[82]以碳纳米管薄膜为导电基底和模版, 通过 CVD 方式制备出核壳结构的 WO_3 /碳纳米管复合薄膜, 如图 12(d), 具有优良的柔性和透光性, 并相比于传统 ITO 基 WO_3 变色器件, 具有很快的动力学过程和非常好的稳定性能, 并在进一步研究其变色过程时, 发现了这种复合材料独有的梯度变色性质.

如上所述, 多种基于碳纳米管薄膜的结构功能器件引起了科研人员的广泛关注, 在众多领域都展示了重要的应用前景和独特的性能优势.

6 结论与展望

碳纳米管阵列中有序平行的结构比普通无规碳纳米管更能充分发挥碳纳米管的优异性能, 碳纳米管水平阵列和碳纳米管垂直阵列(包括可纺丝碳纳米

图 12 (网络版彩色) (a) 碳纳米管-硅光伏器件的制备过程及器件结构^[39]; (b) 光化学电池的工作示意图和复合薄膜作为电极在紫外光照和暗条件下的电流-电压曲线^[79]; (c) 取向碳纳米管薄膜复合聚氨酯智能膜通电前后透明度变化^[80]; (d) WO_3 /碳纳米管复合薄膜^[81]

管阵列)作为典型的取向碳纳米管结构由于广阔的应用前景,吸引了国内外的广泛关注.目前,碳纳米管阵列的结构控制生长已经取得一系列进展,基本实现取向控制,管径、长度、密度、导电属性等也能在一定程度上调控.针对碳纳米管阵列的应用也有大量探索性研究,基于碳纳米管阵列的场效应晶体管、集成电路、高性能纤维、透明导电薄膜、储能器件等应用潜力巨大.然而,要真正满足实际需要,我们还有大量的研究工作要做.首先,在制备方面,碳纳米管水平阵列的密度和半导体性是决定其能否应用于器件领域最基本的要求,所以这2个参数的控制现阶段显得尤其迫切和重要;对于碳纳米管垂直阵列和

可纺丝碳纳米管阵列而言,如何提高可纺丝阵列的高度、降低碳纳米管管径、提高碳纳米管的结晶度等均需要从生长角度考虑,以期可以提高碳纳米管纤维或者膜的力学、导电率和导热等性能.此外碳纳米管阵列更大程度的控制,如手性、大面积均一性等,则面临着更大的挑战.在应用方面,如何有效控制材料的结构与功能并建立合理的结构-性能关系,对于碳纳米管阵列的实际应用至关重要,除此之外,器件集成、批量制备、成本控制等也需要更长的时间和更多的科研投入.但我们有理由相信,随着碳纳米管阵列生长技术和应用设计进一步成熟,碳纳米管阵列在未来实际应用中将有更大的发展空间.

参考文献

- 1 Tans S J, Verschueren A R M, Dekker C. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. *Nature*, 1998, 393: 49–52
- 2 Aliev A E, Oh J, Kozlov M E, et al. Giant-stroke, superelastic carbon nanotube aerogel muscles. *Science*, 2009, 323: 1575–1578
- 3 Chen T, Qiu L, Yang Z, et al. Novel solar cells in a wire format. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 5031–5041
- 4 Huang S, Maynor B, Cai X, et al. Ultralong, well-aligned single-walled carbon nanotube architectures on surfaces. *Adv Mater*, 2003, 15: 1651–1655
- 5 Zhang R, Zhang Y, Zhang Q, et al. Growth of half-meter long carbon nanotubes based on Schulz-Flory distribution. *ACS Nano*, 2013, 7: 6156–6161
- 6 Zhang Y, Chang A, Cao J, et al. Electric-field-directed growth of aligned single-walled carbon nanotubes. *Appl Phys Lett*, 2001, 79: 3155–3157
- 7 Ago H, Imamoto K, Ishigami N, et al. Competition and cooperation between lattice-oriented growth and step-templated growth of aligned carbon nanotubes on sapphire. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 123112
- 8 Li Y, Mann D, Rolandi M, et al. Preferential growth of semiconducting single-walled carbon nanotubes by a plasma enhanced CVD method. *Nano Lett*, 2004, 4: 317–321
- 9 Hong G, Zhang B, Peng B, et al. Direct growth of semiconducting single-walled carbon nanotube array. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 14642–14643
- 10 Ding L, Tselev A, Wang J, et al. Selective growth of well-aligned semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Nano Lett*, 2009, 9: 800–805
- 11 Zhou W, Zhan S, Ding L, et al. General rules for selective growth of enriched semiconducting single walled carbon nanotubes with water vapor as *in situ* etchant. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 14019–14026
- 12 Li J, Liu K, Liang S, et al. Growth of high-density-aligned and semiconducting-enriched single-walled carbon nanotubes: Decoupling the conflict between density and selectivity. *ACS Nano*, 2013, 8: 554–562
- 13 Ding L, Yuan D, Liu J. Growth of high-density parallel arrays of long single-walled carbon nanotubes on quartz substrates. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 5428–5429
- 14 Zhou W, Ding L, Yang S, et al. Synthesis of high-density, large-diameter, and aligned single-walled carbon nanotubes by multiple-cycle growth methods. *ACS Nano*, 2011, 5: 3849–3857
- 15 Hong S W, Banks T, Rogers J A. Improved density in aligned arrays of single-walled carbon nanotubes by sequential chemical vapor deposition on quartz. *Adv Mater*, 2010, 22: 1826–1830
- 16 Zheng L X, O'Connell M J, Doorn S K, et al. Ultralong single-wall carbon nanotubes. *Nat Mater*, 2004, 3: 673–676
- 17 Bachilo S M, Balzano L, Herrera J E, et al. Narrow (n,m)-distribution of single-walled carbon nanotubes grown using a solid supported catalyst. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 11186–11187
- 18 Dai H, Rinzler A G, Nikolaev P, et al. Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide. *Chem Phys Lett*, 1996, 260: 471–475

- 19 Ren Z. Nanotube synthesis: Cloning carbon. *Nat Nano*, 2007, 2: 17–18
- 20 Yao Y, Feng C, Zhang J, et al. “Cloning” of single-walled carbon nanotubes via open-end growth mechanism. *Nano Lett*, 2009, 9: 1673–1677
- 21 Liu J, Wang C, Tu X, et al. Chirality-controlled synthesis of single-wall carbon nanotubes using vapour-phase epitaxy. *Nat Commun*, 2012, 3: 1199
- 22 Liu H, Nishide D, Tanaka T, et al. Large-scale single-chirality separation of single-wall carbon nanotubes by simple gel chromatography. *Nat Commun*, 2011, 2: 309
- 23 Nishino H, Yasuda S, Namai T, et al. Water-assisted highly efficient synthesis of single-walled carbon nanotubes forests from colloidal nanoparticle catalysts. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 17961–17965
- 24 Fan S, Chapline M G, Franklin N R, et al. Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties. *Science*, 1999, 283: 512–514
- 25 Hata K, Futaba D N, Mizuno K, et al. Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes. *Science*, 2004, 306: 1362–1364
- 26 Liu L, Fan S. Isotope labeling of carbon nanotubes and formation of ^{12}C – ^{13}C nanotube junctions. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 11502–11503
- 27 Bedewy M, Meshot E R, Guo H, et al. Collective mechanism for the evolution and self-termination of vertically aligned carbon nanotube growth. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 20576–20582
- 28 Zhao B, Futaba D N, Yasuda S, et al. Exploring advantages of diverse carbon nanotube forests with tailored structures synthesized by supergrowth from engineered catalysts. *ACS Nano*, 2008, 3: 108–114
- 29 Li Q W, Zhang X F, DePaula R F, et al. Sustained growth of ultralong carbon nanotube arrays for fiber spinning. *Adv Mater*, 2006, 18: 3160–3163
- 30 Zhang H, Cao G, Wang Z, et al. Influence of hydrogen pretreatment condition on the morphology of $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst film and growth of millimeter-long carbon nanotube array. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 4524–4530
- 31 Pint C L, Nicholas N, Pheasant S T, et al. Temperature and gas pressure effects in vertically aligned carbon nanotube growth from Fe-Mo catalyst. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 14041–14051
- 32 Zhong G, Warner J H, Fouquet M, et al. Growth of ultrahigh density single-walled carbon nanotube forests by improved catalyst design. *ACS Nano*, 2012, 6: 2893–2903
- 33 Futaba D N, Hata K, Namai T, et al. 84% catalyst activity of water-assisted growth of single walled carbon nanotube forest characterization by a statistical and macroscopic approach. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 8035–8038
- 34 Jiang K, Li Q, Fan S. Nanotechnology: Spinning continuous carbon nanotube yarns. *Nature*, 2002, 419: 801
- 35 Zhang M, Fang S, Zakhidov A A, et al. Strong, transparent, multifunctional, carbon nanotube sheets. *Science*, 2005, 309: 1215–1219
- 36 Feng C, Liu K, Wu J S, et al. Flexible, stretchable, transparent conducting films made from superaligned carbon nanotubes. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 885–891
- 37 Jiang K, Wang J, Li Q, et al. Superaligned carbon nanotube arrays, films, and yarns: A road to applications. *Adv Mater*, 2011, 23: 1154–1161
- 38 Xu M, Futaba D N, Yumura M, et al. Alignment control of carbon nanotube forest from random to nearly perfectly aligned by utilizing the crowding effect. *ACS Nano*, 2012, 6: 5837–5844
- 39 Di J, Yong Z, Zheng X, et al. Aligned carbon nanotubes for high-efficiency Schottky solar cells. *Small*, 2013, 9: 1367–1372
- 40 Di J T, Yong Z Z, Yang X J, et al. Structural and morphological dependence of carbon nanotube arrays on catalyst aggregation. *Appl Surf Sci*, 2011, 258: 13–18
- 41 Huynh C P, Hawkins S C. Understanding the synthesis of directly spinnable carbon nanotube forests. *Carbon*, 2010, 48: 1105–1115
- 42 Kim J H, Lee K H, Burk D, et al. The effects of pre-annealing in either H_2 or He on the formation of Fe nanoparticles for growing spin-capable carbon nanotube forests. *Carbon*, 2010, 48: 4301–4308
- 43 Zhang Y, Zou G, Doorn S K, et al. Tailoring the morphology of carbon nanotube arrays: From spinnable forests to undulating foams. *ACS Nano*, 2009, 3: 2157–2162
- 44 Franklin A D, Luisier M, Han S J, et al. Sub-10 nm carbon nanotube transistor. *Nano Lett*, 2012, 12: 758–762
- 45 Kang S J, Kocabas C, Ozel T, et al. High-performance electronics using dense, perfectly aligned arrays of single-walled carbon nanotubes. *Nat Nano*, 2007, 2: 230–236
- 46 Franklin A D. Electronics: The road to carbon nanotube transistors. *Nature*, 2013, 498: 443–444
- 47 Shulaker M M, Hills G, Patil N, et al. Carbon nanotube computer. *Nature*, 2013, 501: 526–530
- 48 Cho W, Schulz M, Shanov V. Growth and characterization of vertically aligned centimeter long CNT arrays. *Carbon*, 2014, 72: 264–273

- 49 Yasuda S, Futaba D N, Yamada T, et al. Improved and large area single-walled carbon nanotube forest growth by controlling the gas flow direction. *ACS Nano*, 2009, 3: 4164–4170
- 50 Guzmán de Villoria R, Hart A J, Wardle B L. Continuous high-yield production of vertically aligned carbon nanotubes on 2D and 3D substrates. *ACS Nano*, 2011, 5: 4850–4857
- 51 Cola B A, Xu X, Fisher T S. Increased real contact in thermal interfaces: A carbon nanotube/foil material. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 093513
- 52 Zhang K, Yuen M M F, Xiao D G W, et al. In directly synthesizing CNT-TIM on aluminum alloy heat sink for HB-LED thermal management. In: *Electronic Components and Technology Conference*. Lake Buena Vista: IEEE, 2008. 1659–1663
- 53 Zhang H, Cao G, Wang Z, et al. Growth of manganese oxide nanoflowers on vertically-aligned carbon nanotube arrays for high-rate electrochemical capacitive energy storage. *Nano Lett*, 2008, 8: 2664–2668
- 54 Zhao J, Gao Q Y, Gu C, et al. Preparation of multi-walled carbon nanotube array electrodes and its electrochemical intercalation behavior of Li ions. *Chem Phys Lett*, 2002, 358: 77–82
- 55 Zhang K, Yuen M M F, Gao J H, et al. Fabrication of high thermal conductivity carbon nanotube arrays by self assembled Fe_3O_4 particles. *CIRP Ann-Manuf Technol*, 2007, 56: 245–248
- 56 Liu X, Zhang Y, Cassell A M, et al. Implications of catalyst control for carbon nanotube based thermal interface materials. *J Appl Phys*, 2008, 104: 084310
- 57 Cao A, Veedu V P, Li X, et al. Multifunctional brushes made from carbon nanotubes. *Nat Mater*, 2005, 4: 540–545
- 58 Moissala A, Li Q, Kinloch I A, et al. Thermal and electrical conductivity of single- and multi-walled carbon nanotube-epoxy composites. *Compos Sci Technol*, 2006, 66: 1285–1288
- 59 Zhang M, Atkinson K R, Baughman R H. Multifunctional carbon nanotube yarns by downsizing an ancient technology. *Science*, 2004, 306: 1358–1361
- 60 Lu W, Zu M, Byun J H, et al. State of the art of carbon nanotube fibers: Opportunities and challenges. *Adv Mater*, 2012, 24: 1805–1833
- 61 Li S, Zhang X, Zhao J, et al. Enhancement of carbon nanotube fibres using different solvents and polymers. *Compos Sci Technol*, 2012, 72: 1402–1407
- 62 Ryu S, Lee Y, Hwang J W, et al. High-strength carbon nanotube fibers fabricated by infiltration and curing of mussel-inspired catecholamine polymer. *Adv Mater*, 2011, 23: 1971–1975
- 63 Fang C, Zhao J, Jia J, et al. Enhanced carbon nanotube fibers by polyimide. *Appl Phys Lett*, 2010, 97: 181906
- 64 O'Brien N P, McCarthy M A, Curtin W A. Improved inter-tube coupling in CNT bundles through carbon ion irradiation. *Carbon*, 2013, 51: 173–184
- 65 Jia J, Zhao J, Xu G, et al. A comparison of the mechanical properties of fibers spun from different carbon nanotubes. *Carbon*, 2011, 49: 1333–1339
- 66 Meng F, Zhang X, Li R, et al. Electro-induced mechanical and thermal responses of carbon nanotube fibers. *Adv Mater*, 2014, 26: 2480–2485
- 67 Meng F, Zhao J, Ye Y, et al. Carbon nanotube fibers for electrochemical applications: Effect of enhanced interfaces by an acid treatment. *Nanoscale*, 2012, 4: 7464–7468
- 68 Zhao Y, Wei J, Vajtai R, et al. Iodine doped carbon nanotube cables exceeding specific electrical conductivity of metals. *Sci Rep*, 2011, 1:83
- 69 Xu G, Zhao J, Li S, et al. Continuous electrodeposition for lightweight, highly conducting and strong carbon nanotube-copper composite fibers. *Nanoscale*, 2011, 3: 4215–4219
- 70 Foroughi J, Spinks G M, Wallace G G, et al. Torsional carbon nanotube artificial muscles. *Science*, 2011, 334: 494–497
- 71 Lima M D, Li N, Jung de Andrade M, et al. Electrically, chemically, and photonically powered torsional and tensile actuation of hybrid carbon nanotube yarn muscles. *Science*, 2012, 338: 928–932
- 72 Chen T, Qiu L, Cai Z, et al. Intertwined aligned carbon nanotube fiber based dye-sensitized solar cells. *Nano Lett*, 2012, 12: 2568–2572
- 73 Lima M D, Fang S, Lepró X, et al. Biscrolling nanotube sheets and functional guests into yarns. *Science*, 2011, 331: 51–55
- 74 Ulbricht R, Lee S B, Jiang X, et al. Transparent carbon nanotube sheets as 3-D charge collectors in organic solar cells. *Solar Energy Mater Solar Cells*, 2007, 91: 416–419
- 75 Zhang L, Feng C, Chen Z, et al. Superaligned carbon nanotube grid for high resolution transmission electron microscopy of nanomaterials. *Nano Lett*, 2008, 8: 2564–2569
- 76 Di J, Hu D, Chen H, et al. Ultrastrong, foldable, and highly conductive carbon nanotube film. *ACS Nano*, 2012, 6: 5457–5464
- 77 Xiao L, Chen Z, Feng C, et al. Flexible, stretchable, transparent carbon nanotube thin film loudspeakers. *Nano Lett*, 2008, 8: 4539–4545
- 78 Aliev A E, Lima M D, Fang S, et al. Underwater sound generation using carbon nanotube projectors. *Nano Lett*, 2010, 10: 2374–2380

- 79 Di J, Yong Z, Yao Z, et al. Robust and aligned carbon nanotube/titania core/shell films for flexible TCO-free photoelectrodes. *Small*, 2013, 9: 148–155
- 80 Zhou R, Meng C, Zhu F, et al. High-performance supercapacitors using a nanoporous current collector made from super-aligned carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 2010, 21: 345701
- 81 Meng F, Zhang X, Xu G, et al. Carbon nanotube composite films with switchable transparency. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, 3: 658–661
- 82 Yao Z, Di J, Yong Z, et al. Aligned coaxial tungsten oxide-carbon nanotube sheet: A flexible and gradient electrochromic film. *Chem Commun*, 2012, 48: 8252–8254

Control synthesis and applications of carbon nanotube arrays

KANG LiXing^{1,2}, DI JiangTao¹, ZHANG YongYi¹ & LI QingWen¹

¹*Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123, China;*

²*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*

Aligned carbon nanotube (CNT) arrays are the important forms of CNT aggregates, which can be controllably synthesized by chemical vapor deposition (CVD) methods. And they are the bridges that bring the excellent properties of CNT from nano-world to macro-world. Here this review gives a brief overview of the control growth of CNT arrays including horizontally aligned CNT arrays and vertically aligned CNT arrays, and their applications in nano-electronics, high performance fibers, functional thin-film devices, energy storages and so on. Meanwhile, we also prospect the future development in basic research and applications of the aligned CNT arrays.

carbon nanotube arrays, control preparation, field effect transistors, carbon nanotube fibers, aligned carbon nanotube films

doi: 10.1360/N972014-00540